ÜBER DIE CHEMOLUMINESZENZ DES 2.4.5-TRIPHENYLIMIDAZOLS (LOPHIN) UND STRUKTURELL ÄHNLICHER VERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Benno Krieg

aus Finsterwalde

1963

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DIE CHEMOLUMINESZENZ DES 2.4.5-TRIPHENYLIMIDAZOLS (LOPHIN) UND STRUKTURELL ÄHNLICHER VERBINDUNGEN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt von

Benno Krieg

aus Finsterwalde

1. Referent: Professor Dr. O. Neunhoeffer
2. Referent: Professor Dr. W. Lautsch
Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1963
Tag der Promotion: 18. Dez. 1963

Die vorliegende Arbeit wurde am 1. März 1959 unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Neunhoeffer am II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin begonnen und dort am 31. Oktober 1962 abgeschlossen.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. O. Neunhoeffer danke ich herzlich für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit, sowie für sein persönliches Interesse an ihrem Fortgang und Abschluß.

Herrn Professor Dr. W. Lautsch danke ich besonders für seine Bereitwilligkeit, die vorliegende Arbeit anzunehmen und zu referieren.

Inhalt

Einleitung 1

1. GRUNDLAGEN DER CHEMOLUMINESZENZ 3

1.1 Photolumineszenz 3

1.2 Photosynthese und Chemolumineszenzreaktion . 5

1.3 Spektren 6

1.4 Intensität 7

1.5 Energieübertragungen und Löschprozesse . . . 7

2. CHEMOLUMINESZENZ ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER FLÜSSIGEN PHASE (LITERATURÜBERBLICK) 9

2.1 Ältere Arbeiten. 9

2.2 Imidazolderivate 9

2.3 Metallorganische Verbindungen. 11

2.4 Phenole. 13

2.5 Acridinderivate. 14

2.6 Hydrazide. 18

2.61 Allgemeines, Substituenteneinflüsse 18

2.62 Oxydationsmittel. 2o

2.63 Katalysatoren und Inhibitoren 21

2.64 Konzentrationsabhängigkeit, Quantenausbeuten. 22

2.65 Spektren. 23

2.66 Reaktionsmechanismen. 24

2.661 Schema von Albrecht. 24

2.662 Schema von DREW. 25

2.663 Radikaltheorien. 27

2.7 Peroxide. 3o

2.8 Farbstoffe. 33

2.9 Andere Verbindungen 34

3. ANWENDUNGEN DER CHEMOLUMINESZENZ. 35

Aufgabenstellung 38

4. DIE CHEMOLUMINESZENZ DES 2.4.5-TRIPHENYLIMIDAZOLS UND STRUKTURELL ÄHNLICHER SUBSTANZEN 39
4.1 Allgemeines. 39
4.2 Die zeitliche Abhängigkeit der Chemolumineszenzintensität 4o
4.21 Sauerstoff 4o
4.22 Kaliumhexacyanoferrat(III) 45
4.23 Wasserstoffperoxid. 5o
4.3 Definitionen. 52
4.4 Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenz 53
4.5 Konzentrationsabhängigkeit. 55
4.51 Sauerstoff 55
4.52 Kaliumhexacyanoferrat(III) 58
4.6 Chemolumineszenz und Molekülstruktur. . . . 6o
4.61 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole 61
4.62 Bis-(4.5-diphenylimidazolyl-2)benzole. . . 62
4.63 Derivate des Phenanthro[9.1o-d]imidazols . 63
4.64 N-Substituierte Derivate des 2.4.5-Triphenylimidazols. 64
4.7 Die Messungen 65
4.71 Die Apparatur. 65
4.72 Heterochromatische Photometrie 66
4.73 Der integrierende Schirm 68
4.74 Vergleichende Messungen mit und ohne Schirm. 71
4.8 Spektren 74
4.81 UV-Absorptionsspektren. 74
4.82 Fluoreszenzspektren 79
4.83 IR-Spektren 8o
4.9 Der Reaktionsmechanismus der Chemolumineszenz 83
4.91 Acenperoxide 83

4.92 Die Chemolumineszenzreaktion des Lophins und ihre Aktivierungsenergie 84
4.921 Sauerstoff. 84
4.922 Kaliumhexacyanoferrat(III). 9o
4.93 Zur Bildung des Lophinperoxids 92
4.94 Die Emission des Chemolumineszenzlichtes . 94
4.95 Bemerkungen zur Radikaltheorie 96
4.1o Die Darstellung der Imidazolderivate . . . 97
Zusammenfassung 113

5. EXPERIMENTELLER TEIL. 1o5
5.1 Messungen. 1o5
5.11 Apparatur 1o5
5.12 Durchführung der Chemolumineszenzversuche 1o6
5.2 Präparative Vorschriften 11o
5.21 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole. 11o
5.22 2-Aryl-phenanthro[9.1o-d]imidazole. . . . 114
5.23 1-Substituierte 2.4.5-Triphenylimidazole. 115

Literaturverzeichnis 117

Lebenslauf. 127

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548012_0027

EINLEITUNG

Jeder Körper tauscht mit seiner Umgebung Wärme aus. Dieser Wärmeaustausch erfolgt u.a. durch Strahlung, deren Wellenlänge von der Temperatur des Körpers abhängt, oberhalb 400°C liegt diese im sichtbaren Gebiet des Spektrums.

Bei vielen Prozessen beobachtet man eine Emission sichtbaren Lichts aber schon bei Zimmertemperatur oder bei mäßig erhöhter Temperatur. Für solche Lichtphänomene, die nicht als Temperaturstrahlung aufzufassen sind, führte WIEDEMANN 1889 den Terminus "Lumineszenz" ein (1).

Die Lumineszenzerscheinungen lassen sich nach den Ursachen, durch die sie ausgelöst werden, folgendermaßen einteilen.

Lumineszenz	Ursache
Kristallo-	Kristallisation
Lyo-	Auflösung
Tribo-	mechanische Einwirkung
Thermo-	Erwärmung
Piezo-	Druck
Elektro-	elektrische Wechselfelder
Sono-	Ultraschall
Photo-	Licht
Fluoreszenz	
Phosphoreszenz	
Chemo- (Chemi-)	chemische Reaktionen

Lumineszenzvorgänge sind z.B.: die Phosphoreszenz mancher Festkörper nach deren Anregung durch Röntgenstrahlen oder Sonnenlicht, die Fluoreszenz mancher Farbstoffe, die Leuchterscheinung beim Zerreiben geeigneter Kristalle, die Strahlungsemission von Pflanzen bei der Assimilation, das Leuchten des Phosphors bei seiner Oxydation (Chemolumineszenz).

Chemolumineszenzvorgänge, die in der Biosphäre ablaufen (z.B. Leuchtkäfer), werden unter dem Begriff Biolumineszenz zusammengefaßt. Obwohl auf diesem Gebiet zahlreiche, z.T. sehr alte Beobachtungen vorliegen (2), ist bisher in keinem Falle eine Aufklärung des Chemismus gelungen. Häufig ist nicht einmal die Konstitution der lumineszenzfähigen Verbindungen bekannt. Erst in jüngster Zeit gelang es, die Struktur des Luciferins (Leuchtstoff des Leuchtkäfers) aufzuklären (3).

1. GRUNDLAGEN DER CHEMOLUMINESZENZ

1.1 Photolumineszenz

Bei den durch chemische Reaktionen hervorgerufenen Leuchterscheinungen handelt es sich um ein der Photolumineszenz nahe verwandtes Phänomen. Die angeregten, strahlenden Moleküle sind in beiden Fällen identisch, nur die Art der Anregung ist verschieden. Einige Ergebnisse der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzforschung sollen deshalb vorausgeschickt werden.

Atome und Moleküle können bei der Absorption von Licht geeigneter Wellenlänge in einen angeregten Zustand übergehen. Dabei werden Elektronen auf Bahnen höherer Energie gehoben. Jedes Molekül erhält den dazu notwendigen Energiebetrag in e i n e m Absorptionsakt. Bei der Emission von Strahlung findet der umgekehrte Vorgang, also die Rückkehr des Elektrons in den Grundzustand statt.

Die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand steht mit der ausgestrahlten Wellenlänge bzw. ihrer Frequenz durch folgende Gleichung in Beziehung.

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda} \qquad \text{Gl. 1}$$

Darin bedeuten: h = PLANKsches Wirkungsquantum
ν = Frequenz
c = Lichtgeschwindigkeit
λ = Wellenlänge

Die Wellenlänge der emittierten Strahlung gibt also Aufschluß über den zur Anregung mindestens notwendigen Energiebetrag.

Die Absorptionsübergänge gehen bei normaler Temperatur vom untersten Schwingungsniveau des Grundzustandes aus und enden

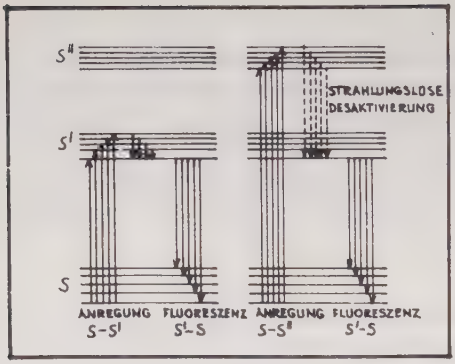


Abb. 1
Termschema für Absorption und Emission

auf verschiedenen Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes. Die Emissionsübergänge hingegen erfolgen vom untersten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes aus und enden auf verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes (Abb. 1). Der pro Molekül absorbierte Energiebetrag kann also größer sein als der ausgestrahlte.

Neben dem normalen System der Elektronenzustände S, S', S''.... existiert noch ein zweites System T, T', T''..... (Abb. 2), von dem aus Übergänge in das erste Termsystem "verboten" sind (JABLONSKI), jedoch sind strahlungslose Übergänge zwischen S' und T möglich. Bei dieser zweiten Termserie handelt es sich um Triplettzustände, die zwei Elektronen mit parallelem Spin enthalten. Solche Triplettzustände spielen bei einigen photochemischen Reaktionen eine wichtige Rolle (4).

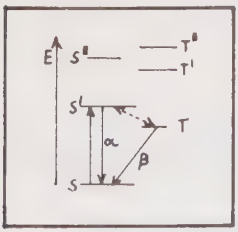


Abb. 2
JABLONSKI-Termschema

1.2 Photosynthese und Chemolumineszenzreaktion

Die Chemolumineszenzreaktion läßt sich als Umkehrung einer Photosynthese auffassen. Während bei einem photochemischen Vorgang die Absorption von Energie eine chemische Reaktion zur Folge hat, stammt die bei Chemolumineszenz emittierte Strahlung aus einer chemischen Reaktion.

Bei einem echten photochemischen Vorgang geht die Reaktion nicht deshalb vonstatten, weil die durch die absorbierte Strahlung hervorgerufene Temperaturerhöhung des Systems einen gewissen Prozentsatz der Moleküle reaktionsfähig gemacht hat, vielmehr empfängt jedes reagierende Molekül die Anregungsenergie in e i n e m Absorptionsschritt. Ganz entsprechend ist bei der Chemolumineszenz die Strahlung nicht die Folge einer Temperaturerhöhung des Systems, sondern das strahlende Teilchen hat seine Anregungsenergie in e i n e m Stoßvorgang erhalten.

Eine Chemolumineszenzreaktion läßt sich in folgender allgemeiner Form schreiben

$R \longrightarrow P^*$		chemische Reaktion
$P^* + Z \longrightarrow P + Z^*$		Energieübertragung
$Z^* \longrightarrow Z + h\nu$		Strahlungsprozeß

Es bedeuten: R = Reaktionspartner
P = Reaktionsprodukte
Z = durch Energieübertragung anregbare Moleküle bezeichnet angeregte Moleküle

Die Reaktion $R \longrightarrow P$ muß einen Energiebetrag liefern, der zur Anregung strahlungsfähiger Teilchen ausreicht.

Wie aus dem Schema hervorgeht, kann zwischen der chemischen Reaktion und dem Strahlungsvorgang u.U. eine Energieüber-

tragung stattfinden, bei der die Reaktionsenergie zwischen geeigneten Molekülen ausgetauscht wird. Als Strahler kommen also nicht nur die Endprodukte der Reaktion in Frage (s.u.).

1.3 Spektren

Der bei der chemischen Reaktion mindestens freiwerdende Energiebetrag läßt sich aus dem Spektrum des Chemolumineszenzlichts berechnen. Schwierigkeiten, seine Herkunft zu erklären, treten vor allem bei einigen Fällen von UV-Chemolumineszenz auf, bei denen er 150-160 Kcal/ Mol erreicht.

Ferner lassen sich aus den Spektren Anhaltspunkte über die Art der strahlenden Teilchen gewinnen, da ja das Emissionsspektrum jeder Teilchensorte eine Art Erkennungsmerkmal darstellt. Wenn auch eine eindeutige Identifizierung des Strahlers bei Reaktionen komplizierter Moleküle infolge der meist breiten und unstrukturierten Spektren kaum möglich ist, lassen sich durch einen Vergleich des Chemolumineszenzspektrums mit den Photolumineszenzspektren der reinen Ausgangs- und Endprodukte des lumineszierenden Systems doch einige Komponenten als Strahler ausschließen.

Bei den augenscheinlich recht verwickelten Mechanismen der meisten Chemolumineszenzprozesse kann dieses Ausschlußverfahren wertvolle Dienste leisten. Häufig lassen sich auf diese Weise Indizien für das Auftreten geringer Mengen kurzlebiger Zwischenprodukte erlangen.

Der Aufnahme der Chemolumineszenzspektren stehen leider erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen, die bedingt sind durch die meist nur geringen Intensitäten und die häufig nur kurze Zeit anhaltende Emission. Daher liegen bis heute nur wenige diesbezügliche experimentelle Resultate vor.

1.4 Intensität

Neben der Erforschung der Spektren ist die Untersuchung der Quantenausbeute der Chemolumineszenz (Intensitätsmessungen) und ihrer Abhängigkeit von der Zeit, den Reaktionsbedingungen und der Molekülstruktur von großer Bedeutung. Auf Grund solcher Messungen lassen sich u.U. Aussagen machen über Art und Umfang der interessierenden chemischen Reaktion, über kinetische Probleme, über den Einfluß des Reaktionsmilieus (Lösungsmittel, Säuren, Basen) usw.

1.5 Energieübertragungen und Löschprozesse

Bei der Deutung der experimentellen Ergebnisse von Chemolumineszenzuntersuchungen ist zu berücksichtigen, daß die primär entstandenen energiereichen Teilchen unter bestimmten Reaktionsbedingungen (z.B. bei erhöhter Temperatur) auch strahlungslos desaktiviert werden können, wie das auch bei der Fluoreszenz zu beobachten ist (Löschung).

Die Interpretation von Untersuchungsergebnissen kann weiterhin dadurch kompliziert werden, daß die in einer chemischen Reaktion gebildeten angeregten Moleküle ihre Energie an andere in der Nähe befindliche Moleküle abgeben (Energieübertragung). Als Strahler kommen bei der Chemolumineszenz also alle im reagierenden System anwesenden Molekülarten in Frage:

a. Ausgangsprodukte
b. Zwischenprodukte } der chemischen Reaktion
c. Endprodukte
d. Fremdmoleküle (z.B. Lösungsmittel, Verunreinigungen, gelöste Gase)

Als spezieller Fall einer Energieübertragung innerhalb des reagierenden Systems soll noch die sogenannte Chemifluoreszenz (5) erwähnt werden, bei der das primär emittierte Chemolumineszenzlicht von einer in der Lösung befindlichen fluo-

reszierenden Substanz absorbiert wird, so daß nach außen die (sekundäre) Fluoreszenzstrahlung in Erscheinung tritt. Zum Unterschied vom oben genannten Fall liegt hier also kein direkter Energieaustausch zwischen den Molekülen vor.

Eine umfassende Zusammenstellung der Ergebnisse der Chemolumineszenzforschung fehlt unseres Wissens bis heute. Deshalb soll im folgenden zunächst ein Überblick über die diesbezügliche Literatur gegeben werden, soweit sie organische Verbindungen in der flüssigen Phase betrifft. Die ins Gebiet der Biolumineszenz gehörenden Arbeiten sind nicht berücksichtigt.

2. CHEMOLUMINESZENZ ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER FLÜSSIGEN PHASE (LITERATURÜBERBLICK)

2.1 Ältere Arbeiten

Sehr lange schon ist bekannt, daß einige organische Substanzen beim Erhitzen an der Luft leuchten, eine "phosphorescence par la chaleur" zeigen (6). Dazu gehören u.a.: Campher, Terpentinöl, Fette und Öle.

In einer Publikation von TRAUTZ (7) findet sich ein historischer Überblick über die diesbezüglichen älteren Arbeiten. Der Autor legt darin zugleich eine Fülle eigener Versuchsergebnisse vor. Er untersuchte die Leuchtfähigkeit von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren, Phenolen, Aminen und heterocyclischen Verbindungen bei der Oxydation mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Chlor und Brom.

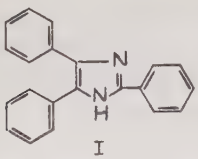
"Chemische Phosphoreszenz" entdeckte RADZISZEWSKI bei der Oxydation von ätherischen Ölen (z.B. Eukalyptusöl), aromatischen Kohlenwasserstoffen (u.a. Toluol, Xylol), Fettsäuren, sowie deren Salzen und Estern, Alkoholen und Phosphatiden (z.B. Lecithin) (8-1o).

Viele hundert Verbindungen, die Chemolumineszenz zeigen, sind bis heute gefunden worden. Typische Vertreter der einzelnen Verbindungsklassen, denen sie angehören, sollen im folgenden etwas eingehender besprochen werden.

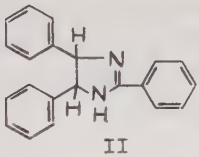
2.2 Imidazolderivate

RADZISZEWSKI war wohl der erste, der systematische Untersuchungen über die Chemolumineszenz durchführte (8-1o). Im Gegensatz zu seinen Vorgängern, die meist bei erhöhten Temperaturen (15o-2oo°C) und häufig mit Stoffen und Stoffgemischen unbekannter Konstitution und Zusammensetzung experimentierten, entdeckte er schon bei 1o°C sichtbare, sehr helle

Leuchterscheinungen bei der Oxydation definierter Verbindungen wie 2.4.5-Triphenylimidazol (Lophin)(I), 2.4.5-Triphenyl-Δ^2-imidazolin (II) und Hydrobenzamid im alkalischen Milieu. Von diesen drei Substanzen leuchtet das Lophin am stärksten.



I

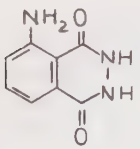


II

Unter den Reaktionsprodukten fand RADZISZEWSKI u.a. Benzoesäure. Daher vermutete er in der Oxydation primär entstehenden Benzaldehyds die Ursache des Leuchtens. Diese Annahme führte ihn zur Entdeckung analoger Leuchtvorgänge bei Paraldehyd, Metaldehyd und anderen Aldehyden.

Als Ursache der Lichtemission sah er eine Reaktion zwischen der organischen Verbindung und aktivem Sauerstoff an, wobei diskrete, leuchtende Zentren als Folge eines langsamen "Brennens" einzelner Moleküle auftreten sollten.

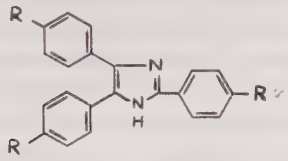
Seither ist über die Chemolumineszenz des Lophins wenig veröffentlicht worden. VILLE und DEURIEN konstatierten ein verstärktes Leuchten bei der Lophinoxydation in Gegenwart von Hämin als Katalysator (11). GLEU und PFANNSTIEL wiesen auf die auffallende Analogie zwischen der Chemolumineszenz des Lophins und der des Luminols (3-Aminophthalsäurehydrazid)(III) hin (12). COTTMAN (13) fand auf photographischem Wege ein



III

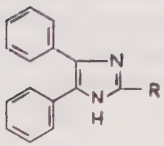
Verhältnis der Leuchtintensitäten Lophin:Luminol von 1:4o (13). Die Oxydation von Lophin mit Bromwasser und Bromdampf untersuchten POSPELOW und Mitarbeiter (14).

Auch andere lumineszierende Derivate des Imidazols sind inzwischen bekannt geworden: Methyl- und Chlorderivate (IV) (15), Methoxy- und Dimethylaminoderivate (IV)(16,17), sowie Nitroderivate (IV)(15,16) des Lophins. Ferner: 2-Alkyl-4.5-diphenylimidazole (V)(18) und 2-Aryl-4.5-bis(stilbenyl-4')imidazole (VI)(19).

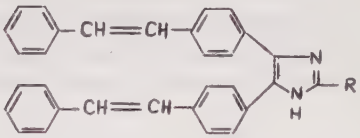


R: CH_3, Cl, CH_3O, $(CH_3)_2N$, NO_2.

IV



V R = Alkyl-



VI R = Aryl-

2.3 Metallorganische Verbindungen

19o6 entdeckte WEDEKIND, daß die Umsetzung von Phenylmagnesiumjodid mit Trichlornitromethan von der Emission einer starken grünen Strahlung begleitet ist (2o).

$$3\ C_6H_5MgJ + Cl_3C\text{-}NO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}NO_2 + 3\ MgClJ$$

HECZKO beobachtete 1911 Chemolumineszenz beim Einleiten von Sauerstoff in ätherische Lösungen von Grignardverbindungen (21).

Daraufhin wurden bis heute etwa 2oo Grignardverbindungen untersucht (22-33). Folgende Ergebnisse wurden dabei erhalten: Als Oxydationsmittel sind außer Sauerstoff auch Ozon und organische Peroxide, z.B. Benzoylperoxid, verwendbar. Als Lösungsmittel kommen neben dem Diäthyläther auch andere Äther und Dimethylanilin in Frage. Letzteres bewirkt allerdings eine Verringerung der Leuchtintensität. DieHelligkeit hat bei einer bestimmten Konzentration an Grignardreagens ein Maximum; sie steigt mit steigendem Molekulargewicht des organischen Restes. Verbindungen mit kurzem Alkylrest lumineszieren nicht. Die höchsten Intensitäten zeigen Verbindungen mit aromatischen Resten. Halogen- und Methylsubstituenten erhöhen die Intensität. Am stärksten ist ihr Einfluß in p-Stellung, am geringsten in m-Stellung. Die Wirkung steigt in der Reihenfolge Cl, Br, J. Die Quantenausbeute betrug im besten Falle 2.5 x 10^{-5}% (bezogen auf 1oo umgesetzte Moleküle). Die Art des organischen Restes hat nicht nur auf die Intensität, sondern auch die Farbe des Leuchtens Einfluß. Die Chemolumineszenz- und Fluoreszenzspektren stimmen nicht überein.

Calcium an Stelle von Magnesium führt zu einer starken Verminderung der Chemolumineszenz. Zink- und Quecksilberorganische Verbindungen lumineszieren überhaupt nicht.

Eine extrem starke, grüngelbe Chemolumineszenz zeigt das Lithiumderivat des Dicyclohexylphosphins in Gegenwart von Spuren molekularen Sauerstoffs (34).

Über den Mechanismus der Chemolumineszenzreaktion dieser Verbindungsklasse herrscht bis heute keine Klarheit.

2.4 Phenole

Relativ lange ist die sogenannte TRAUTZsche Reaktion bekannt. Die Oxydation von Pyrogallol mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Milieu in Gegenwart von Formaldehyd führt zur Emission einer starken orangefarbenen Strahlung (35). Wasserstoffperoxid ist auch im Gemisch mit Kaliumpermanganat, Eisen(III)-chlorid, Chromaten und Dichromaten sowie Perboraten verwendbar (36).

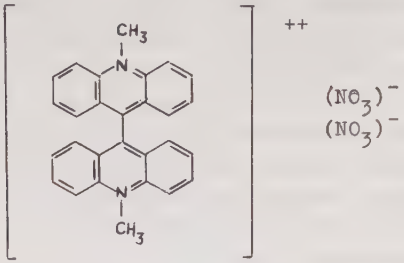
VICTORIN machte die interessante Feststellung, daß bei dieser Reaktion zwei Strahlungen ausgesandt werden, eine schnell abklingende sichtbare und eine viele Stunden oder Tage anhaltende ultraviolette Strahlung (37). Über die UV-Chemolumineszenz bei der Oxydation von Pyrogallat mit Sauerstoff berichteten auch AUDUBERT und VAN DOORMAL (38). Die Herkunft der energiereichen Strahlung - 200 mμ, 240 mμ(39) - ist ungeklärt. Die Quantenausbeute wurde zu 10^{-14} bis 10^{-15} ermittelt (39).

KROH ist der Meinung, die TRAUTZsche Reaktion sei ein besonders geeignetes Objekt für die Untersuchung der Chemolumineszenz durch kalorimetrische Messungen (40), da diese Reaktion stark endotherm ist.

BERSIS untersuchte die Chemolumineszenz von Polyphenolen in Gegenwart von Xanthenfarbstoffen (5) und schloß aus den Ergebnissen, daß die bei der Oxydation der Phenole mit Ozon in Eisessig freiwerdende Energie auf den Farbstoff übertragen und dann von diesem abgestrahlt wird. Dabei handelt es sich nicht um Chemifluoreszenz (Fluoreszenz, die durch innerhalb der Lösung absorbierte Chemolumineszenzstrahlung hervorgerufen wird), sondern um einen direkten Energieaustausch zwischen den Molekülen.

2.5 Acridinderivate

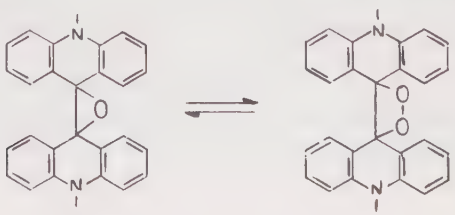
Die ersten Arbeiten über die Chemolumineszenz des N,N'-Dimethyl-bisacridiniumdinitrats (Lucigenin)(VII) stammen aus dem Jahre 1935 (41,42). Die alkalische Lösung dieser Substanz sendet bei Zugabe von Wasserstoffperoxid eine starke



VII

grüne Strahlung aus. Alkohole, Pyridin und Osmiumtetroxid wirken katalysierend. Andere Oxydationsmittel außer Wasserstoffperoxid geben den Leuchteffekt nicht, erstaunlicherweise aber tritt er auch mit Reduktionsmitteln wie Sulfiden und Stanniten auf, allerdings nur in Gegenwart von Sauerstoff. In konzentrierteren Lösungen genügt Sauerstoff allein, um ein sichtbares Leuchten hervorzurufen.

Nach GLEU und PETSCH (41) hängt die Chemolumineszenz mit einer reversiblen Umwandlung des Oxids (VIII) in das Peroxid (IX) zusammen.



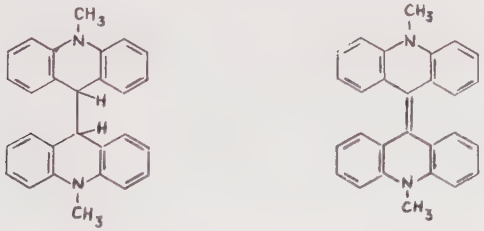
VIII IX

Auch andere Autoren sehen das Peroxid (IX) als ein zentrales Produkt der Chemolumineszenzreaktion an (43-45).

Die Wirkung des Sauerstoffs und der genannten Reduktionsmittel besteht nach DREW (46) eventuell darin, daß das mit dem molekularen Sauerstoff gebildete Peroxid unter Lichtemission zur entsprechenden Dihydroxyverbindung reduziert wird (IX ⟶ X).

IX X

Ausführliche Untersuchungen von GROGOROWSKI und SIMEONOV (47) stellen die Entstehung des Peroxids (IX) in Frage: das N.N'- Dimethyl-9.9'- bisacridan (XI) gibt mit Wasserstoffperoxid allein keine Chemolumineszenz, die Dihydroxyverbindung X ebenfalls nicht, jedoch lumineszient letztere gut, wenn außer Wasserstoffperoxid auch Kalilauge zugegeben wird. Das Oxid VIII und das N.N'- Dimethyl-9.9'- bisacriden (XII) dagegen lumineszieren auch bei Abwesenheit von Kalilauge bei Wasserstoffperoxidzugabe. Nach dem Abklingen der Chemolumineszenz zeigen die mit Wasser ausgefällten Substanzen VIII und XII



XI XII

keine Veränderung. Nach Wiederauflösung in Pyridin und Zugabe von Wasserstoffperoxid tritt erneut kräftiges Leuchten auf.

Aus dem gesamten experimentellen Material wurden folgende Schlüsse gezogen: frisch hergestellte Lösungen von VIII und XII enthalten einen Teil "ausgezeichneter Moleküle"; der Übergang des Oxids VIII in das Peroxid IX ist unwahrscheinlich; das N - Methylacridon ist kein Zwischenprodukt der Reaktion, obwohl dieser Gedanke nahe liegt, da das Chemolumineszenzspektrum des Lucigenins (VII) mit dem Fluoreszenzspektrum des N - Methylacridons übereinstimmt (48).

KROH (5o), der spektrale Untersuchungen des emittierten Lichts durchführte, sieht seine Ergebnisse als Beweis für eine enge Analogie zwischen Photo- und Chemolumineszenz an und verwies darauf, daß nicht die Aktivierungsenergie, sondern die Reaktionswärme des Prozesses Ursache der Strahlung ist (49,5o).

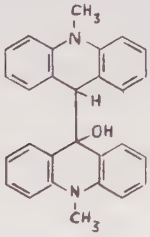
Genaue Messungen der Absorptions- und Emissionsspektren lumineszierender Lucigeninlösungen ergaben, daß zwei von insgesamt drei Absorptionsbanden während des Leuchtvorgangs ihre Lage ändern (51). Das Emissionsspektrum hat zwei Banden, eine hohe im "Grünen" und eine niedrige im "Blauen". Der Autor nimmt an, daß die blaue, von Reaktionsprodukten herrührende Strahlung in der Lösung absorbiert wird und dadurch das Lucigenin zur Emission der grünen Strahlung veranlaßt wird.

Eine vergleichende Untersuchung der Fluoreszenz- und Chemolumineszenzspektren des Lucigenins bei 2o°, 51° und 94°C ergab folgendes Bild (52): bei 94°C entspricht das Chemolumineszenzspektrum dem Fluoreszenzspektrum des N - Methylacridons, ist jedoch etwas breiter. Das bei 51°C emittierte Spektrum läßt sich als Kombination des "Hochtemperaturspektrums" und des bei 2o°C auftretenden Spektrums beschreiben. Die Annahme, das bei Zimmertemperatur emittierte Licht sei eine

Kombination des bei 94°C auftretenden Chemolumineszenzspektrums und des Fluoreszenzspektrums von Lucigenin (48), konnte nicht bestätigt werden.

Aus seinen Untersuchungen der Emissionsspektren des Lucigenins zog KARIAKIN (53) folgende Schlüsse: die Einwirkung von Wasserstoffperoxid führt zur Bildung eines Peroxids, das unter dem Einfluß von Wärmeenergie zerfällt. Dabei entsteht ein Biradikal (Triplett), das unter Emission von Strahlung in den Grundzustand übergeht. Das Oxid ist kein Zwischenprodukt der Reaktion.

TOTTER und Mitarbeiter (54) untersuchten die Chemolumineszenz des Lucigenins während der Oxydation von Hypoxanthin durch Xanthinoxydase und schlugen folgenden Reaktionsmechanismus vor: das Lucigenin, ein Elektronenacceptor mit speziellen Eigenschaften, geht durch einen 4 - Elektronentransfer in das N.N'- Dimethyl- 9.9'-bisacridan (XI) über. Dieses liefert durch Reaktion mit Sauerstoff oder Sauerstoffradikalen das angeregte N.N'- Dimethyl- 9H.9'-hydroxy- 9.9'-bisacridan (XIII).



XIII

Nach dessen Rückkehr in den Grundzustand findet noch eine Wasserabspaltung statt.

Da die Chemolumineszenzintensität des Lucigenins der Konzentration der Hydrogenperoxidionen (OOH^-) proportional ist, nimmt ERDEY (55) an, daß die Quelle der Chemolumineszenz in der Reaktion zwischen dem Lucigeninperoxid und den OOH-Ionen zu suchen ist.

$$\text{Lucigeninperoxid} + OOH^- \longrightarrow \text{Lucigeninoxid} + O_2 + OH^- + h\nu$$

Die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß liegt nach seinen Berechnungen zwischen 17 und 24 Kcal/Mol.

Katalysatoren können den Leuchteffekt verstärken. Dabei wird der Zerfall organischer peroxidischer Produkte beschleunigt und nicht der Zerfall des Wasserstoffperoxids (42,56-58).

2.6 Hydrazide

Weit stärker als alle bisher besprochenen Verbindungen lumineszient das Luminol (3 - Aminophthalsäurehydrazid)(III). Diese Substanz ist seit ihrer Entdeckung das Objekt sehr zahlreicher Untersuchungen geworden, über die in diesem Rahmen nur in großen Zügen berichtet werden kann. Im Hinblick auf ihre Zielsetzung lassen sich die Veröffentlichungen in 3 Gruppen einteilen

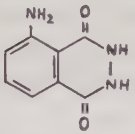
1. Untersuchungen in präparativer Richtung,
2. Arbeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus,
3. Suche nach praktischen Anwendungen der Chemolumineszenz.

Über die Anwendungsmöglichkeiten wird in einem gesonderten Kapitel berichtet.

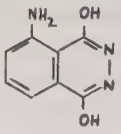
2.61 Allgemeines, Substituenteneinflüsse

Alkalische Luminollösungen leuchten kräftig bei der Zugabe von Natriumhypochloritlösung oder - noch heller - bei Zugabe von Natriumhypochlorit- und Wasserstoffperoxidlösung (59). Auch andere Oxydationsmittel sind verwendbar. Das Leuchten ist selbst bei einer Verdünnung von $1{:}10^8$ noch deutlich wahrnehmbar. Während die Chemolumineszenz nur in alkalischer Lösung auftritt, ist die Fluoreszenz an das saure Milieu gebunden. Deshalb machte ALBRECHT (59) das Hydrazid III für

die Fluoreszenz und die Dihydroxyverbindung IIIa für die



III

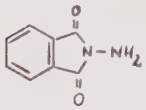


IIIa

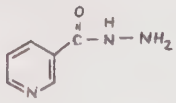
Chemolumineszenz verantwortlich.

Bis heute wurden mehr als 1oo Hydrazide, sowie einige dem Luminol isomere Verbindungen auf ihre Fähigkeit zur Chemolumineszenz untersucht (6o-83). Aus den vielen, häufig einander widersprechenden Angaben sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt werden.

Die cyclischen Hydrazide lumineszieren alle, und zwar - mit wenigen Ausnahmen - schwächer als das Luminol (III). Das dem Luminol (Weißhydrazid) isomere N - Aminophtalimid (Gelbhydrazid)(IIIb) leuchtet nicht (82). Der Hydrazidring muß unsubstituiert vorliegen (82). WEGLER (75) bestreitet das. Nach seinen Beobachtungen kann ein Wasserstoffatom des Hydrazidrestes substituiert sein. Auch offene Hydrazide können leuchten, z.B. das o - Aminobenzhydrazid (73) und das iso - Nicotinsäurehydrazid (XIV), auch Rimifon genannt (8o,81).



IIIb



XIV

DREW und Mitarbeiter untersuchten den Einfluß von Substituenten im Benzolkern des Luminols auf die Leuchtintensität (61-68):

1. Substituenten erster Ordnung erhöhen, Substituenten zweiter Ordnung vermindern die Intensität;
2. Substitution in 4- und 5-Stellung wirkt schwächer als in 3- und 6-Stellung;
3. doppelte Substitution (in 3- und 6-Stellung) hat eine größere Wirkung als einfache Substitution;
4. die Einführung eines zweiten Hydrazidringes ins Molekül bewirkt eine Intensitätssteigerung;
5. die Reihenfolge der Hydrazide, geordnet nach steigenden Intensitäten, ist temperaturabhängig.

Im 3 - Amino- 6 - methoxyphthalsäurehydrazid fand DRAWERT (77) eine Substanz, die noch stärker lumineszient als das Luminol.

2.62 Oxydationsmittel

Als Oxydationsmittel wurden u.a. verwendet:
1. Sauerstoff (84-86);
2. Ozon (87,88);
3. Wasserstoffperoxid (89);
4. Alkaliperoxid (Alkalihydroxid + Alkaliperborat)(90,91);
5. Kaliumhexacyanoferrat (III) (92);
6. Alkali- und Erdalkalihypochlorit (59);
7. Chloramin-T (93);
8. Eisen (II)-Salze (94);
9. Persulfate (95);
lo. Organische Peroxide (96).

Luminollösungen lumineszieren auch bei der Elektrolyse (7o,97), bei der Einwirkung von Röntgenstrahlen (98,99) und unter der Einwirkung von Ultraschall (loo)- infolge einer Reaktion mit entstehendem Wasserstoffperoxid bzw. mit Hydroxyl- und Perhydroxylradikalen ($OH^{\cdot}$, $OOH^{\cdot}$).

2.63 Katalysatoren und Inhibitoren

Das Chemolumineszenzlicht kann durch Zugabe von Katalysatoren beträchtlich verstärkt werden. Schon ALBRECHT (59) hatte beobachtet, daß ein Gemisch von Wasserstoffperoxid mit Natriumhypochlorit- oder Kaliumhexacyanoferrat (III)-lösung in seiner Wirksamkeit das Wasserstoffperoxid übertrifft und daß Blut eine katalysierende Wirkung hat. Noch wirksamer als Blut sind kristallisiertes Hämin (82,84,lol-lo6) und einige andere komplexe Eisenverbindungen (lo6-113).

Weiterhin wurden auf ihre die Chemolumineszenz katalysierende oder inhibierende Wirkung untersucht: Komplexe des Kupfers (114-117), des Kobalts (118-121), des Mangans (113,121) und des Nickels (121); verschiedene Komplexe des Phthiocols (122), Porphyrine (123,124), Phthalocyanine (125), Organophosphorverbindungen und Oxime (126,127), einfache organische Verbindungen wie z.B. Hydrochinon, Phenol, Anilin (lo9,128), letztere auch in Gegenwart von Farbstoffen (129); Phenyldiazoniumsalze (13o), anorganische Salze (lo8,lo9,129,131-133), u.a. Rutheniumchlorid und Vanadylsulfat (133); kolloidales Platin (59,134,135). Vielleicht ist auch die besonders helle Chemolumineszenz in Dimethylsulfoxid (96) auf die katalysierende Wirkung dieses Lösungsmittels zurückzuführen.

Die durch Katalysatorzusatz erzielbare Erhöhung der Maximalintensität erfolgt in vielen Fällen auf Kosten der Leuchtdauer, d.h., der Katalysator erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, ohne daß sich die Quantenausbeute ändert. Z.B. geschieht das bei der Anwendung von Kupfersulfat als Katalysator (136)(Abb. 3).

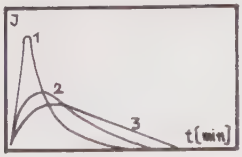


Abb. 3 Luminol + H_2O_2
1. $CuSO_4$: $2x10^{-5}$m
2. $CuSO_4$: $1.33x10^{-5}$m
3. $CuSO_4$: $1x10^{-5}$m

Im Phthiocol-Kobalt(II)-Komplexsalz fand man einen Katalysator, der sowohl die Intensität als auch die Leuchtdauer erhöht. Es ruft eine drei Stunden lang anhaltende, intensive Chemolumineszenz hervor (122).

Über die Wirkungsweise der Katalysatoren sind mehrere Hypothesen aufgestellt worden. Das erwähnte Phthiocol-Komplexsalz z.B. soll als Sauerstoffüberträger ("oxygen-carrier") fungieren. Die Wirkung mancher Eisenkomplexe wird u.a. darin gesehen, daß sich ein leicht oxydierbares Additionsprodukt zwischen Katalysator und Substrat bildet (107).

Ähnlich wurden die Untersuchungsergebnisse mit Amin-Kupferkomplexen interpretiert: das Additionsprodukt zwischen dem Komplex und der Lactimform des Luminols reagiert mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Luminol-Peroxid-Kupferkomplexen und die Dissoziation dieser Komplexe liefert angeregte Luminolationen, die dann beim Übergang in den Grundzustand die Strahlung emittieren (117).

Bei der Verwendung von Phenyldiazotaten sollen die durch deren Zerfall gebildeten Phenyl- und Sauerstoffradikale katalysierend wirken (130).

2.64 Konzentrationsabhängigkeit, Quantenausbeuten

Mit steigender Konzentration der Reaktionspartner steigt die Intensität. Das Leuchten des Luminols (NaOCl) hat bei einem p_H-Wert von 10.5 ein Maximum und erlischt unterhalb eines p_H-Wertes von 6.5-7 (137). Für eine Anzahl substituierter Phthalsäurehydrazide wurden die p_H-Grenzen des Chemolumineszenzbeginns photographisch bestimmt (138).

Viele der durch Katalysatoren verstärkten Leuchterscheinungen sind sehr hell, so daß man u.U. sogar bei Lumineszenz-

licht photographieren kann (139). Dennoch sind die Lichtausbeuten gering. Gefunden wurden z.B. ca. $10^{-3}h\nu$ pro Molekül Luminol für die Reaktion

$$\text{Luminol} + \text{NaOH} + H_2O_2 + \text{NaOCl} \quad (140,141)$$

und ca. $10^{-1}h\nu$ für die Reaktion

$$\text{Luminol} + \text{NaOH} + H_2O_2 + K_3[Fe(CN)_6] \quad (92).$$

Eine umfangreiche Arbeit über die Quantenausbeute der Luminolchemolumineszenz mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und Natriumhypochlorit in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasserstoffperoxid und bei der Elektrolyse liegt von BREMER vor (142). Die Autorin fand Werte zwischen 10^{-3} und $10^{-5}h\nu$ und stellte fest, daß die Konzentration der Lösung an Hydroxidionen keinen Einfluß auf die Quantenausbeute hat.

Für die "spontane" Chemolumineszenz (Sauerstoff) wurde eine Quantenausbeute von $5x10^{5}h\nu.cm^{-3}.sec^{-1}$ gefunden (142).

2.65 Spektren

Die Fluoreszenz des Luminols tritt nur im sauren, die Chemolumineszenz dagegen nur im alkalischen Milieu auf. Die Spektren sind nach ALBRECHT nicht identisch (59). KAUTSKI und KAISER hingegen fanden keinen Unterschied zwischen beiden (143). Nach VAN DER BURG, der 10 substituierte Phthalsäurehydrazide untersuchte, liegen die Chemolumineszenzmaxima im Alkalischen etwa an der gleichen Stelle wie die Fluoreszenzmaxima im Sauren, erstere sind jedoch etwas breiter (144).

Die geringen Intensitäten der Chemolumineszenz und ihre meist nur kurze Dauer bereiten bei der Aufnahme der Spektren erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Daher ist über den wichtigen Zusammenhang zwischen Fluoreszenz- und Chemolumineszenzspektren bis heute wenig bekannt. STORK (145) sieht in

der Verwendung des schon erwähnten Phthiocol-Kobaltkomplexsalzes als Katalysator eine Möglichkeit, diese Schwierigkeiten zu überwinden.

Allerdings hat man bei der Verwendung von Katalysatoren mit Verschiebungen der Chemolumineszenzmaxima nach längeren Wellen hin zu rechnen (146).

Je höher die Verstärkung, desto größer ist diese Verschiebung. Ausgehend von dem Gedanken, daß ein Katalysator die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion herabsetzt, konnte KROH (147) in einer theoretischen Untersuchung u.a. folgende Gleichungen für den Zusammenhang zwischen Wellenlängen, Intensitäten und Aktivierungsenergien mit und ohne Katalysator ableiten.

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{E}{E - \varepsilon} = \frac{\frac{E}{RT}}{\frac{E - \varepsilon}{RT}}$$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = 1 - \frac{RT}{E} \ln \frac{I_2}{I_1}$$

Es bedeuten: λ_1, λ_2 = Wellenlängen
I_1, I_2 = Intensitäten
$E, E-\varepsilon$ = Aktivierungsenergien
} ohne und mit Katalysator

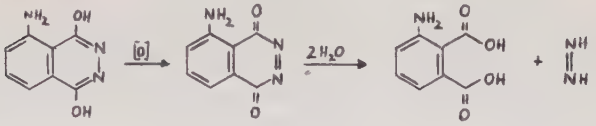
2.66 Reaktionsmechanismen

Die seit der Entdeckung der Luminolchemolumineszenz vorgeschlagenen zahlreichen Reaktionsmechanismen lassen sich in drei Typen einteilen, die kurz behandelt werden sollen.

2.661 Schema von ALBRECHT

Dieses ist das älteste und wurde durch Arbeiten von KAUTSKI

und KAISER (148) und neuerdings von DRAWERT (77) gestützt. Danach erfährt das Luminol eine Oxydation zur Azodiacylverbindung XV, die in der alkalischen Lösung zu 3 - Aminophthalsäure (XVI) und Diimin hydrolysiert.

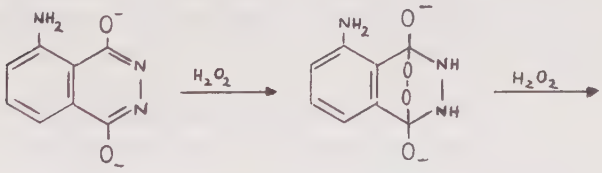


XV XVI

Das Diimin reagiert mit einem zweiten Molekül XV zu Stickstoff und Luminol. Letzteres entsteht im angeregten Zustand und strahlt beim Übergang in den Grundzustand.

2.662 Schema von DREW

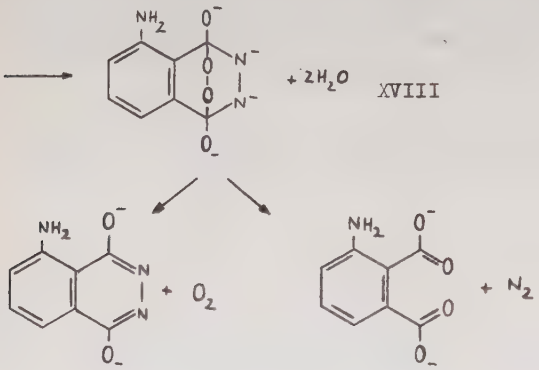
Nach DREW (66) beginnt die Reaktionsfolge mit dem Übergang des Luminolations IIIc in das Peroxid XVII.



IIIc XVII

Daraus entsteht durch Oxydation des Imidwasserstoffs ein Zwischenprodukt (XVIII), das entweder unter Stickstoffabspaltung in das Aminophthalsäureanion (XVIa) übergeht oder

unter Sauerstoffabspaltung das Luminolation zurückbildet.



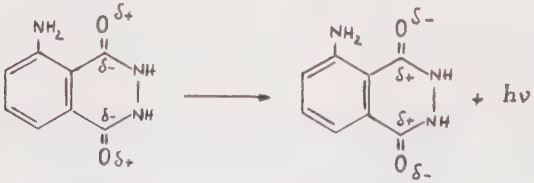
XVIa

Die Rückbildung des Ausgangsprodukts - z.B. bei Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel - erklärt, warum man nur wenig 3 - Aminophthalsäure unter den Reaktionsprodukten findet. Für die insgesamt ablaufende Reaktion

$$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$$

fungiert also das Luminol als ein "vehicle", das die beim Wasserstoffperoxidzerfall freiwerdende Energie in Form von Licht abstrahlt (DREW).

REID, der das Schema von DREW etwas modifizierte, hält es für möglich, daß unmittelbar nach dem Herausbrechen der



IIId

Sauerstoffbrücke das Molekül C-O-Doppelbindungen enthält, die in der aus Formel IIId ersichtlichen Richtung polarisiert sind und daß im Wechsel der Ladungen der lumineszierende Schritt zu sehen sei (149).

2. 663 Radikaltheorien

In den letzten 25 Jahren sind einige Reaktionsmechanismen vorgeschlagen worden, denen zufolge freie Radikale an der Lumineszenzreaktion teilnehmen.

Auf Grund theoretischer Erwägungen schloß WEISS (15o), daß die Chemolumineszenzreaktionen generell durch eine Oxydation organischer Moleküle zu "Semichinonradikalen" eingeleitet werden.

$$AH_2 \xrightarrow{Ox} AH\cdot$$

Der Folgeschritt ist entweder eine Disproportionierung

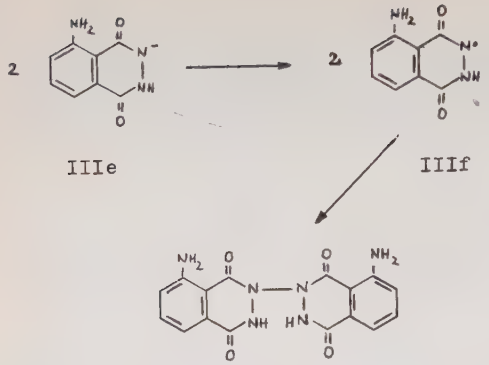
$$2\ AH\cdot \longrightarrow AH_2 + A^*$$

oder eine Reaktion zwischen dem durch Dissoziation nach $AH\cdot \longrightarrow A^- + H^+$ entstandenen Anion A^- und dem Radikal $AH\cdot$

$$AH\cdot + A^- \longrightarrow AH^- + A^*$$

(* bezeichnet das angeregte Molekül)

STROSS und BRANCH (92), die den ALBRECHTschen Mechanismus nicht für richtig halten, untersuchten die Strahlungsintensität und deren Abklingung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. Sie schlugen zur Deutung ihrer Versuchsergebnisse folgenden Reaktionsmechanismus vor: die Luminolatmoleküle (IIIe) werden zu Radikalen (IIIf) oxydiert und jeweils zwei dieser Radikale dimerisieren.



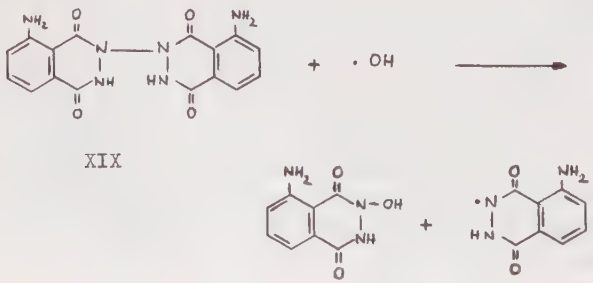
IIIe IIIf

XIX

Ein Teil der Radikale IIIf reagiert mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von Hydroxylradikalen.

IIIf IIIe

Die entstandenen Hydroxylradikale reagieren mit dem Dimerisierungsprodukt XIX, wobei die Verbindung XX in angeregter Form auftritt.

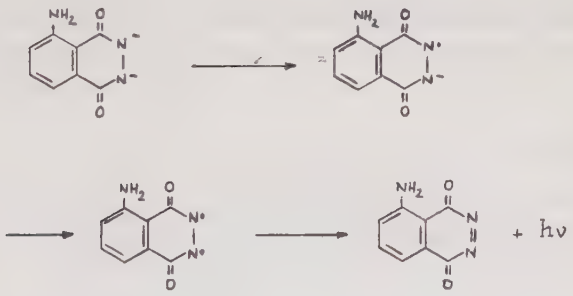


XIX

XX

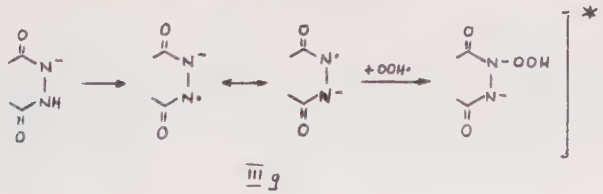
SWESCHNIKOW (151) dagegen meint, ohne ein detailliertes Reaktionsschema vorzulegen, freie Radikale, die durch den Zerfall des Wasserstoffperoxids entstanden sind, spielen eine wichtige Rolle beim Chemolumineszenzprozeß.

GOLDFINGER, BREMER und BERNANOSE zufolge (141,142,152) findet eine Oxydation des Luminolations zum Diradikal (XXI) statt. Danach erfolgt die Kopplung der beiden Elektronen unter Ausbildung einer Bindung, wobei die Strahlung emittiert wird.



XXI

1953 legte BREMER (142) einen neuen Reaktionsmechanismus vor, wonach die Strahlung aus einem Assoziationsprozeß zwischen dem Radikal IIIg und dem Perhydroxylradikal (·OOH) hervorgeht.



IIIg

Bei der "spontanen" Chemolumineszenz (Sauerstoff) sollen die organischen Radikale infolge Oxydation des Luminolats durch Spuren von Schwermetallionen oder durch gelösten Sauerstoff entstehen.

$$LH^- + M^{n+} \longrightarrow L^{\cdot} + H^+ + M^{(n-1)+}$$

$$LH^- + O_2 \longrightarrow L^{\cdot} + {}^{\cdot}OOH$$

(LH_2 = Luminol)

Schließlich sei noch auf eine potentiometrische Untersuchung des Luminol- Wasserstoffperoxidsystems hingewiesen, die zu der Hypothese führte, daß zwei chemische Reaktionen nebeneinander verlaufen, von denen eine die Strahlung gibt (154).

2.7 Peroxide

HELBERGER (155) berichtete 1938 über einen "neuen Fall von Chemolumineszenz". Bei dem Versuch, Magnesiumphthalocyanin in siedendem Tetralin zu lösen, beobachtete er eine rote Chemolumineszenz unter Zerstörung des Farbstoffs. Nach weiterer Farbstoffzugabe trat das Leuchten immer wieder auf, wurde jedoch langsam schwächer und hörte schließlich ganz auf. Erst nach dem Einleiten von Luft oder nach Wasserstoffperoxidzusatz war es wieder zu beobachten.

Zink- und Cadmiumkomplexe der Porphyrinreihe wirken schwächer (155,156). In Xylol, p-Cymol und Bromcyclohexan tritt der gleiche Effekt auf (156).

Für die Chemolumineszenz sind Hydroperoxide der genannten Kohlenwasserstoffe verantwortlich (157). Folgender Reaktionsverlauf wurde angenommen (158):

$$>\overset{H}{C}\text{-OOH} + DH_2 \longrightarrow >\overset{H}{C}\text{-O}\cdot + DH\cdot + H_2O$$

$$>\overset{H}{C}\text{-O}\cdot + DH\cdot \longrightarrow >C{=}O + DH_2^*$$

$$DH_2^* \longrightarrow DH_2 + h\nu$$

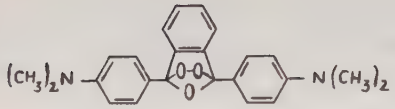
Es bedeuten: $>\overset{H}{C}OOH$ = Tetralinhydroperoxid
DH_2 = Phthalocyaninmolekül
DH_2^* = angeregtes Phthalocyaninmolekül
$DH\cdot$ = Phthalocyaninradikal

Die angeregten Farbstoffmoleküle sollen also bei der Reaktion zwischen dem sauerstoffhaltigen Radikal und dem Phthalocyaninradikal entstehen.

Hydroperoxide lumineszieren bei der thermischen Zersetzung in geeigneten Lösungsmitteln auch in Abwesenheit von Katalysatoren (159-161). Auch hierbei werden Radikalrekombinationen als Quelle der Anregungsenergie angesehen (162). Die Quantenausbeute liegt zwischen 10^{-8} und 10^{-15}, ist also sehr klein. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurden einige Oxydationsreaktionen quantitativ untersucht (163,164).

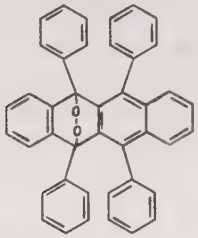
Die bei der Oxydation von i-Decan mit Ozon auftretende Chemolumineszenz wird als Folge einer Reaktion zwischen Ozon und einem unbekannten (peroxidischen?) Zwischenprodukt angesehen (165).

Transannulare Peroxide, die durch Photooxydation bequem darstellbar sind, lumineszieren bei der thermischen Zersetzung ebenfalls. Dabei findet eine Rückbildung der Ausgangsprodukte (Abspaltung von molekularem Sauerstoff) statt (166). Z.B. verhalten sich so 1.3-Bis-(p-dimethylaminophenyl)-isobenzofuranperoxid (XXII)(167,168)



XXII

und vor allem die Photooxide der Acene, z.B. das Rubrenperoxid(XXIII) (169).



XXIII

Dieser Typ von Chemolumineszenzreaktion, auf den in Kapitel 4 noch ausführlicher eingegangen wird, dürfte wegen seiner Übersichtlichkeit besonders geeignet sein, um Reaktionsmechanismen zu studieren. Das inverse Verhältnis zwischen Photosynthese und Chemolumineszenzreaktion kommt an diesen Beispielen deutlich zum Ausdruck:

$$h\nu + X + O_2 \longrightarrow XO_2 \quad \text{(Photosythese)}$$

$$XO_2 \longrightarrow X + O_2 + h\nu \quad \text{(Chemolumineszenz)}$$

Man hat festgestellt, daß Pflanzen während der Assimilation Chemolumineszenz zeigen, die höchstwahrscheinlich auf eine Folgereaktion der primär gebildeten Photoraktionsprodukte zurückzuführen ist (17o,171). Für das Studium der Assimilationsvorgänge sind daher Chemolumineszenzuntersuchungen an einfachen Photooxiden sehr wichtig.

2. 8 Farbstoffe

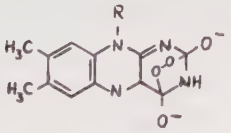
Eine Emission sichtbaren Lichts wurde auch bei der Oxydation einiger Farbstoffe gefunden, u.a. bei Uranin, Eosin und Rhodamin B (172-177). Der Farbton des emittierten Lichts ähnelt dem des Fluoreszenzlichts. Bei Zusatz von Methanol zu den wäßrigen Lösungen der Farbstoffe wächst die Leuchtdauer erheblich. Besonders hohe Quantenausbeuten erhält man, wenn Essigsäure oder Benzoesäureester als Lösungsmittel dienen.

BERSIS (177) entwickelte eine Apparatur zur gleichzeitigen Untersuchung von Chemolumineszenz und Fluoreszenz und studierte damit die Reaktion zwischen Rhodamin B und Ozon in Amylacetat. Der gewöhnlich rote Farbton der Lumineszenz wechselt in diesem Lösungsmittel nach blaugrün.

Eine brilliante rote Strahlung sendet das Violanthron (XXIV) bei der Oxydation mit Dibenzalperoxid aus (166).

XXIV

Auch die Chemolumineszenz des Riboflavins sei an dieser Stelle erwähnt. Sie wurde von STREHLER und SHOUP (178) näher untersucht. REID formulierte dafür eine über ein transannulares Peroxid (XXV) verlaufende chemische Reaktion (149).



XXV

2.9 Andere Verbindungen

Die Anwendung extrem empfindlicher Appàraturen hat in den letzten Jahren zur Auffindung einiger Chemolumineszenzvorgänge mit sehr geringen Strahlungsintensitäten geführt. So fand KROH (179) eine "Mikro-Chemolumineszenz" bei der Oxydation von Jodwasserstoff, Dibenzylsulfid und o-Mercaptonitrobenzol.

Die Ergebnisse von ENTELIS und Mitarbeitern (18o) zeigen, daß die Chemolumineszenz nicht an Oxydationsreaktionen gebunden ist. Sie registrierten sehr schwache Strahlungen bei der Umsetzung von Anilin mit Benzoylchlorid, Adipinsäuredichlorid und Chlorwasserstoff, ebenso bei der Umsetzung von Essigsäuremethylester mit den genannten Säurechloriden.

Eine sehr interessante Veröffentlichung erschien vor kurzer Zeit von AHNSTROM (181). Ausgehend von der heute als gesichert anzusehenden Theorie, daß bei chemischen Reaktionen, an denen Radikale teilnehmen, Chemolumineszenz auftreten kann, untersuchte AHNSTROM

1. die Elektrolyse von fettsauren Salzen (KOLBEsche Kohlenwasserstoffsynthese);
2. die Elektrolyse von Aminosäuren;
3. die Elektrolyse von Grignardreagentien;
4. die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit metallischem Natrium (WURTZsche Synthese).

In allen Fällen konnte er Strahlungen nachweisen. Als Ursache dieser Chemolumineszenz sieht er die Assoziation intermediär gebildeter freier Radikale an.

3. ANWENDUNGEN DER CHEMOLUMINESZENZ

In den letzten 15 Jahren sind einige interessante Anwendungsmöglichkeiten für die Chemolumineszenz gefunden worden. Darüber soll noch kurz berichtet werden.

Luminolindikatorpapier eignet sich zum Nachweis geringer Mengen Wasserstoffperoxid (182) und zur Bestimmung von Ozon (183).

Luminol, Lucigenin und Lophin lumineszieren oberhalb eines bestimmten p_H-Wertes bei der Oxydation. Daher sind sie als Indikatoren (Lumineszenzindikatoren) für acidimetrische und alkalimetrische Titrationen und für Redoxtitrationen verwendbar (131, 184-193), z.B. zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid, Ozon, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Hydrazin u.a.

Der Endpunkt der Titration gibt sich durch ein "Aufblitzen" der Lösung zu erkennen, das mit Hilfe einer Photozelle registriert werden kann. Auf dieser Grundlage sind automatische Titriervorrichtungen konstruiert werden (192). Die Phototitration eignet sich besonders gut für die Untersuchung trüber oder stark gefärbter Lösungen, bei denen die üblichen Indikatoren versagen. Selbstverständlich muß sie in lichtdicht verschlossenen Apparaturen oder in verdunkelten Räumen vorgenommen werden.

Aus einer unlängst erschienenen Publikation von DIMBAT und HARLOW (197) geht hervor, daß in einigen Fällen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln die "lumometrische Endpunktbestimmung" auch ohne Anwendung von Lumineszenzindikatoren möglich ist. Die Autoren fanden, daß die Titration von Schwefelsäure mit n-Butylammoniumhydroxid in Pyridin von der Emission einer schwachen Strahlung begleitet ist, die am Äquivalenzpunkt ein scharfes Maximum hat.

Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei der Umsetzung von Aluminium-tri-isobutyl mit Luft oder Sauerstoff, so daß die quantitative Bestimmung der metallorganischen Verbindung durch Messung der zu ihrer vollständigen Umsetzung benötigten Menge Sauerstoff möglich ist.

Infolge der Katalysierenden oder inhibierenden Wirkung mancher Substanzen auf die Chemolumineszenz ist deren Auffindung und quantitative Bestimmung möglich. Diese Eigenschaft wird zur forensischen Analyse von Blutspuren (127) und Harn (198), sowie zur Bestimmung von Phosporverbindungen (90) und Alkoholen ausgenutzt (199).

Auch in der Papierchromatographie hat die Chemolumineszenz Anwendung gefunden. Peroxydasen und einige Kationen geben sich auf dem Chromatogramm durch leuchtende Flecken zu erkennen, wenn man dieses mit alkalischer Luminollösung besprüht (2oo).

Japanische Autoren schlugen das Luminol als Nachweisreagens für einige Komplexverbindungen vor (113).

Chemolumineszenzuntersuchungen eignen sich auch für die Begutachtung und Kontrolle von Produkten der Lebensmittelindustrie (2o1,2o2).

Chemische Reaktionen lassen sich erforschen und verfolgen, wenn man sie in Gegenwart chemolumineszierender Substanzen ablaufen läßt. So soll z.B. Luminol als Testsubstanz für den Nachweis kurzlebiger oxydierender Radikale geeignet sein (2o3). Umfang und Richtung chemischer Reaktionen lassen sich durch die laufende Messung der Lumineszenzintensität und des Emissionsspektrums kontrollieren und automatisch steuern (2o4).

Vor kurzem wurde über die Chemolumineszenz als neues Hilfsmittel zur Untersuchung der Stabilität von Polymeren berichtet (2o5).

Schließlich ist noch die Möglichkeit zu erwähnen, Diffusionsprozesse an porösen Stoffen und Strömungsvorgänge zu verfolgen, z.B. das "Ineinanderströmen" zweier Flüssigkeiten (2o6) und die Untersuchung der Makrostruktur von Papiersorten, Dokumenten und Banknoten (207).

Über ein Verfahren, um von der menschlichen Hautoberfläche ein Abbild herzustellen, berichtete KRETSCHMER (2o8). Die Absonderungen der Haut geben mit 1,5%iger Wasserstoffperoxidlösung eine schwache Chemolumineszenz, die man auf empfindlichem Röntgenfilm festhalten kann. In der Dermatologie kann dieses Verfahren zur Feststellung pathologischer Veränderungen der Haut von Bedeutung sein.

Als bemerkenswert soll auch die Feststellung notiert werden, daß carcinogene Substanzen in der Regel eine Chemolumineszenz aufweisen bei der Oxydation. Das hat zu der Hypothese geführt, die Krebsbildung könne von der Chemolumineszenzstrahlung herrühren, die bei Hydroxylierungsreaktionen polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in vivo auftritt (2o9,21o).

Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit hatte zur Aufgabe, das bisher kaum bearbeitete Problem der Chemolumineszenz des 2.4.5- Triphenylimidazols (Lophin) mit besonderer Betonung der "spontanen" Chemolumineszenz (Sauerstoff) zu untersuchen. Dazu war nötig, eine geeignete photoelektrische Meßapparatur zu entwickeln und experimentelles Material über die Zeit-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Strahlungsintensität zusammenzutragen.

Dem Lophin strukturell ähnliche Imidazolderivate sollten synthetisiert und deren UV- und IR- Spektren aufgenommen werden. Durch vergleichende Untersuchungen der Chemolumineszenz dieser Lophinanaloga sollte dem Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und Chemolumineszenz nachgegangen werden.

4. DIE CHEMOLUMINESZENZ DES 2.4.5- TRIPHENYLIMIDAZOLS UND STRUKTURELL ÄHNLICHER SUBSTANZEN

4.1 Allgemeines

Lösungen von Lophin leuchten in Gegenwart basischer Substanzen nicht nur bei Zugabe von Oxydationsmitteln wie z.B. Kaliumhexacyanoferrat(III). Eine schwache, "spontane" Chemolumineszenz ruft schon molekularer Sauerstoff hervor.

Für die geplanten Intensitätsmessungen mußte ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden. Wasser schied aus, da das Lophin darin praktisch unlöslich ist. Orientierende Versuche zeigten, daß bei Zugabe wäßriger Alkalilauge (KOH) zu alkoholischen Lophinlösungen eine unerwünschte Ausfällung der organischen Komponente eintrat. Die auftretende Trübung verursachte eine Verfälschung der Intensitätsmeßwerte infolge von Reflexionserscheinungen innerhalb der Lösung. Klare Lösungen definierter Konzentration waren zur Durchführung der beabsichtigten Messungen Voraussetzung.

Ein organisches Lösungsmittel empfahl sich noch aus einem anderen Grunde. Erfahrungsgemäß ist die Chemolumineszenz in organischen Medien stärker als in wäßriger Lösung - vermutlich hängt das mit deren Lösungsvermögen für Sauerstoff zusammen. Die Wahl fiel auf das Methanol, da Sauerstoff darin gut löslich ist. Bei allen nachfolgend beschriebenen Messungen wurden also methanolische Lösungen der Reaktionskomponenten verwendet.

Im voraus sei bemerkt, daß es sich in allen Fällen um Relativmessungen handelt. Daraus erklärt sich der willkürliche Maßstab für die Intensität in den graphischen Darstellungen.

4.2 Die zeitliche Abhängigkeit der Chemolumineszenzintensität

4.21 Sauerstoff

Der zeitliche Verlauf der Chemolumineszenzintensität einer sauerstoffhaltigen Lophinlösung in Gegenwart von Kalilauge ist aus Abbildung 4 ersichtlich. Die Kalilauge wurde mittels einer Bürette in die vorgelegte Lophinlösung hineingegeben. Während des Mischungsvorganges, der nach etwa 1 Min. beendet war, stieg die Strahlungsintensität kontinuierlich an (ausgezogene Linie) und erreichte dann einen konstant bleibenden Wert (a).

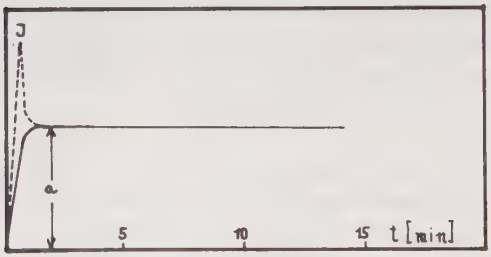


Abb. 4
Zeitlicher Verlauf der Chemolumineszenzintensität
System: Lophin - KOH - O_2/ Methanol

Durch schnelles Eingießen der Kalilauge ließ sich der Mischungsvorgang verkürzen. Dabei wurde zu Beginn ein scharfes Maximum der Leuchtintensität registriert (gestrichelte Kurve). Nach etwa 1 Min. war der Ausschlag des Meßinstruments auf den konstant bleibenden Wert a abgesunken.

Die Strahlung war selbst nach 14 Tagen noch nachweisbar, obwohl nur o.2g Lophin in der Lösung enthalten waren. Vermutlich

hält sie noch weit länger an; Luminollösungen z.B. strahlen unter ähnlichen Bedingungen viele Monate lang (152).

Die tagelang anhaltende Strahlungsemission deutet darauf hin, daß das Lophin dabei kaum verbraucht wurde. Auch die folgenden beiden Versuche zeigen das sehr augenfällig:

1. eine benzolische, kaliumäthylathaltige Lophinlösung, die bei Zimmertemperatur in einer Sauerstoffatmosphäre geschüttelt wurde, hatte nach 3 Tagen keine nachweisbaren Mengen Sauerstoff aufgenommen, obwohl die Lösung während der ganzen Zeit leuchtete;
2. nach lotägigem Einleiten von trockenem Sauerstoff in die obige Lösung wurde nach dem Abdunsten des Benzols und dem Herauswaschen des Kaliumäthylats das IR-Spektrum des Reaktionsproduktes aufgenommen. Es erwies sich als völlig identisch mit dem des reinen Lophins. Auch waren alle Bemühungen, mit Hilfe anderer Verfahren (z.B. Säulenchromatographie) Oxydationsprodukte nachzuweisen, erfolglos.

Diese Ergebnisse scheinen denen von MÜLLER (17) zu widersprechen, der eine merkbare Autoxydation des Lophins bei 80°C feststellte. Er kochte eine benzolische, natriumäthylathaltige Lophinlösung 180 Std. am Rückfluß. Nach Aufarbeitung der Lösung fand er als Reaktionsprodukt u.a. Desylidenbenzamidin (XXVIII), dessen Entstehung von ihm folgendermaßen erklärt wurde: die Reaktion des Sauerstoffs mit einer hypothetischen tautomeren Form (Ia) des Lophins (I) führt zur Bildung des ebenfalls hypothetischen Lophinhydroperoxids (XXVI); dieses Hydroperoxid liefert entweder durch Sauerstoffabspaltung und Isomerisierung (→ XXVII → XXVIII) das Desylidenbenzamidin (XXVIII), oder eine Umlagerung ähnlich der des Cumolhydroperoxids tritt ein. Diese Umlagerungen sollen als energieliefernde Reaktionen in Betracht kommen.

Besonders der zweite Punkt verdient Beachtung. Wie die folgende Überschlagsrechnung zeigt, ist der Stoffumsatz während des Leuchtens wahrscheinlich sehr gering.

Bei Untersuchungen an einer sauerstoffhaltigen etwa 10^{-2}m Luminollösung wurde eine Quantenausbeute von rund $10^{6} h\nu \cdot cm^{-3} \cdot sec^{-1}$ gefunden (Alkalikonzentration: 3.7×10^{-2} Mol NaOH/l)(142). Von 1 ml der Lösung werden also pro Sekunde 10^{6} Photonen ausgesendet.

Nun ergab ein Vergleich der Intensitäten von Luminol und Lophin in Methanol, daß die Quantenausbeuten der beiden Substanzen in diesem Lösungsmittel in der gleichen Größenordnung liegen. Man kann deshalb die Überschlagsrechnung mit dem oben genannten Wert durchführen.

Eine 10^{-2}m Lophinlösung enthält $N_L \cdot 10^{-2} = 10^{23} \cdot 10^{-2} = 10^{21}$ Moleküle (für die LOSCHMIDTsche Zahl wurde der Wert 10^{23} eingesetzt). Ein Milliliter davon enthält demzufolge 10^{18} Moleküle. Wenn von diesen 10^{18} Molekülen pro Sekunde 10^{6} Photonen emittiert werden, entfällt damit auf 10^{12} Moleküle 1 Photon.

Schließt man strahlungslose Desaktivierungsprozesse aus, nimmt also an, daß jede umgesetzte Lophinmolekel 1 Quant emittiert, so ergibt sich, daß sich in 1 l einer 10^{-2}_{m} Lophinlösung (10^{21} Moleküle) pro Sekunde 10^{9} Molekeln des unbekannten Folgeproduktes bilden. Die Bildung wägbarer Mengen an Endprodukt - etwa 10^{-4} Mol = 10^{19} Molekeln - würde also unter den angegebenen Bedingungen 10^{10} Sekunden erfordern; das entspricht einem Zeitraum von über 300 Jahren.

Unter diesem Aspekt erscheinen alle Versuche, Umsetzungsprodukte zu isolieren, als aussichtslos. Ehe es nicht gelungen ist, die für die Chemolumineszenz verantwortliche chemische Reaktion um mehrere Zehnerpotenzen zu beschleunigen oder aber

besonders stark strahlende, dem Lophin strukturell ähnliche Substanzen aufzufinden, besteht wenig Hoffnung, der Lösung des Chemolumineszenzproblems dieser Verbindungsklasse mit chemisch-analytischen Methoden näherzukommen.

- - -

Schon RADZISZEWSKI (8) hatte festgestellt, daß die Chemolumineszenz an der Flüssigkeitsoberfläche am stärksten war und daß nach dem Umschütteln des Kolbens die gesamte Lösung gleichmäßig leuchtete. Er schloß daraus, die Anwesenheit molekularen Sauerstoffs, der ja nur an der Oberfläche der Flüssigkeit Zutritt zur Lösung hat, sei für den Leuchteffekt unerläßlich. Diese Annahme wird durch folgenden Versuch gestützt: beim Einleiten von Reinstickstoff in eine lumineszierende Lophinlösung machte sich sofort ein starker Intensitätsabfall bemerkbar (Abb.5). Der Galvanometerausschlag ging innerhalb von 5 Min. auf 25% seines Höchstwertes zurück und blieb dann konstant. Es gelang nicht, das Leuchten auf diese Weise völlig

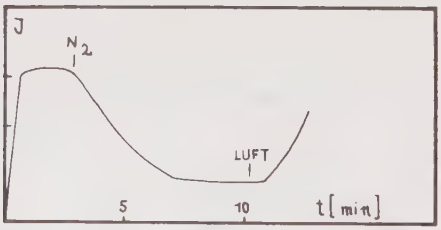


Abb. 5
Intensitätsabfall beim Spülen mit Reinstickstoff
System: Lophin - KOH - O_2/ Methanol

zu unterbinden. Die alkalische Lophinlösung spricht also offenbar noch auf die Spuren Sauerstoff an, die im Reinstickstoff enthalten sind. In dieser empfindlichen Reaktion bietet sich eine Möglichkeit an, geringste Sauerstoffmengen bequem nachzuweisen und evt. auch quantitativ zu bestimmen.

Wurde der Stickstoffstrom unterbrochen und durch einen Luftstrom ersetzt, dann stieg die Strahlungsintensität wieder an und sank bei erneutem Einleiten von Stickstoff wiederum ab. Diese Vorgänge ließen sich mehrmals wiederholen. Die Leuchtintensität ist also eine Funktion des Sauerstoffdrucks in der Lösung.

In welcher Weise der Sauerstoff in das Reaktionsgeschehen eingreift, ist bis jetzt unbekannt. Häufig wurde der Gedanke geäußert, irgendwelche in geringen Mengen gebildeten peroxidischen Produkte seien am Emissionsprozeß beteiligt, doch konnte dafür bisher kein strenger experimenteller Beweis erbracht werden. Über Herkunft und Art dieser hypothetischen Zwischenprodukte wurden bisher nur Vermutungen geäußert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird auf diese Frage noch Bezug genommen.

4.22 Kaliumhexacyanoferrat(III)

Eine sehr helle Leuchterscheinung rief die Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung hervor (Abb.6).

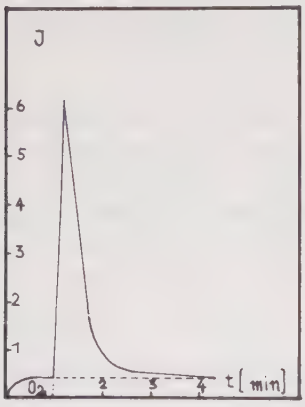


Abb. 6
Chemolumineszenz des Systems Lophin - KOH - $K_3[Fe(CN)_6]$ - O_2/Methanol

Zunächst trat beim Einlassen der Kalilauge in die Lophinlösung die "spontane" Strahlung - hervorgerufen durch den gelösten Sauerstoff - auf. Die nachfolgende Zugabe von verdünnter Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung führte zu einem starken Intensitätsanstieg bis zu einem Spitzenwert. Dann klang das Leuchten rasch wieder ab. Die Abklingkurve mündet in die zur Zeitachse parallele Gerade, die den durch Sauerstoff hervorgerufenen Chemolumineszenzverlauf wiedergibt.

Die Chemolumineszenz mit Kaliumhexacyanoferrat(III) überlagert sich der durch Sauerstoff hervorgerufenen; nach dem Abklingen der ersteren war letztere weiter zu beobachten. Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß es sich um zwei unabhängig voneinander ablaufende Vorgänge handeln mag, denen verschiedene Reaktionsmechanismen zugrunde liegen. Das wäre nicht der erste Fall dieser Art. Auch bei der Oxydation von Pyrogallol (37) und bei Untersuchungen über die Chemolumineszenz lebender Pflanzen (17o,171) wurden zwei nebeneinander ablaufende Leuchtprozesse gefunden.

Die bei geeigneter Versuchsdurchführung erzielbaren hohen Maximalwerte der Intensität waren schwer reproduzierbar und deshalb für vergleichende Messungen wenig geeignet. Sie waren u.a. abhängig von der Geschwindigkeit, mit der die Komponenten gemischt wurden (Abb. 7).

Kurve I ergab sich bei rascher, Kurve II bei langsamer Zugabe der Oxydationsmittellösung. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß die Geschwindigkeit, mit der die Reaktionspartner gemischt wurden, erheblichen Einfluß hatte auf den Intensitätsspitzenwert. Er lag umso höher, je schneller die Zugabe der zweiten Komponente erfolgte.

Die Größe der eingeschlossenen Flächen war in beiden Fällen gleich. Sie war eine lineare Funktion der eingesetzten Oxydationsmittelmenge, d.h., verdoppelte man die Menge an Oxyda-

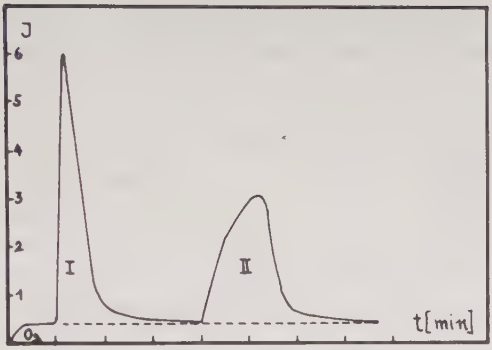


Abb. 7
Einfluß der Mischgeschwindigkeit der Komponenten auf die Maximalintensität; System: Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol

tionsmittel, dann verdoppelte sich auch die Größe des Flächenintegrals. Auf der Grundlage dieses einfachen Zusammenhanges ließe sich ein einfaches Verfahren zur Mikrobestimmung von Oxydationsmitteln entwickeln.

Sowohl molekularer Sauerstoff als auch Kaliumhexacyanoferrat(III) rufen in alkalischen Lophinlösungen Chemolumineszenz hervor. Es liegt nahe, beiden die gleiche Funktion zuzuschreiben, nämlich die eines Oxydationsmittels. Die Verhältnisse sind aber offensichtlich komplizierter. Dies zeigt die überraschende Entdeckung, daß die trahlungsintensität (Integral) nicht nur von der eingesetzten Menge an Kaliumhexacyanoferrat(III), sondern auch vom Sauerstoffgehalt der Lösung abhängig ist (Abb. 8).

Die ausgezogene Kurve zeigt noch einmal den schon aus Abbildung 6 bekannten Intensitätsverlauf. Die Herstellung der zu diesem Versuch nötigen Lösungen erfolgte ohne besondere Vor-

Es gelang durch längerwährendes Spülen der Lösungen mit Reinstickstoff nicht, die Chemolumineszenz völlig zum Verschwinden zu bringen. Da sie schon in Gegenwart extrem geringer Sauerstoffmengen auftritt, dürfte es sich auch hier um eine "Restlumineszenz" handeln. Bei Untersuchungen am Luminol wurden ähnliche Beobachtungen gemacht (142).

Der molekulare Sauerstoff oder ein sich leicht bildendes sauerstoffhaltiges Derivat der betreffenden lumineszierenden Verbindung spielen also offenbar eine zentrale Rolle bei Chemolumineszenzvorgängen. Dieser bedeutsamen Tatsache ist bisher wenig Beachtung geschenkt worden. Bei der Erörterung des Reaktionsmechanismus werden wir darauf zurückkommen.

Bei der Suche nach der die Anregungsenergie liefernden chemischen Reaktion denkt man zunächst an eine Oxydation des Lophins oder an eine Folgereaktion- z. B. die Umlagerung des Oxydationsproduktes. In diesem Zusammenhang tauchte die Frage auf, wieviele Oxydationsäquivalente pro Mol Lophin zur völligen Umsetzung nötig sind.

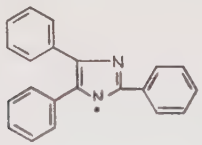
Die Umsetzung der Reaktionspartner Lophin und Kaliumhexacyanoferrat(III) im Molverhältnis 1:1 ergab die bekannte Intensitäts-Zeitkurve. Nach dem Abklingen der Chemolumineszenz wurde jeweils ein 2., 3., 4. Mol Oxydationsmittel zur gleichen Lösung hinzugesetzt. Das Leuchten trat immer wieder auf, jedoch wurden die Flächenintegrale immer kleiner.

Diese Intensitätsverringerung findet ihre Erklärung in der steigenden Verdünnung der Lösung, die durch den Zusatz jeweils frischer Oxydationsmittellösung hervorgerufen wurde. Sowohl die Lophin- als auch die Alkalikonzentration nahm langsam ab. Wurde diese Abnahme der Konzentration berücksichtigt, dann ergab sich unter der Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen der Chemolumineszenzintensität (Flächenintegral) und der Konzentration der Reaktionspartner (Lophin und Alkali), daß die

Intensität annähernd konstant blieb.

Anscheinend wird auch bei dieser Reaktion das Lophin nicht in nennenswertem Umfang verbraucht. Dieses Ergebnis kann auf zweierlei Weise interpretiert werden. Entweder wird das Ausgangsprodukt in einer Folgereaktion immer wieder zurückgebildet, oder die Hauptmenge des zugesetzten Oxydationsmittels geht durch Nebenreaktionen verloren, beispielsweise durch Oxydation des Methanols (214).

Eine Weiteroxydation des Lophins unter Aufsprengung des Imidazolringes, die den Verbleib von 4 Oxydationsäquivalenten erklären könnte, scheidet nicht nur auf Grund der konstant bleibenden Intensität aus. HAYASHI und Mitarbeiter (215) konnten nämlich zeigen, daß die Umsetzung von Lophin mit einem Überschuß von Kaliumhexacyanoferrat(III) in alkalischer Lösung zur Bildung des stark mesomeriestabilisierten Lophinradikals (Ib) führt.



Ib

4.23 Wasserstoffperoxid

Eine Sonderstellung nimmt unter den Oxydationsmitteln bei der Chemolumineszenz das Wasserstoffperoxid ein. Einerseits wirkt es als Oxydationsmittel, zum anderen neigt es zur Selbstzersetzung unter Sauerstoffabgabe. In alkalischer Lösung verläuft diese Selbstzersetzung relativ rasch. Dadurch wird die Sauerstoffkonzentration in der Lösung erhöht. Es ändern sich also zwei Größen gleichzeitig. Die Wasserstoffperoxidkonzentration sinkt, der Sauerstoffdruck steigt in der Lösung. Für das Studium der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenz ist dieses Oxydationsmittel daher weniger geeignet.

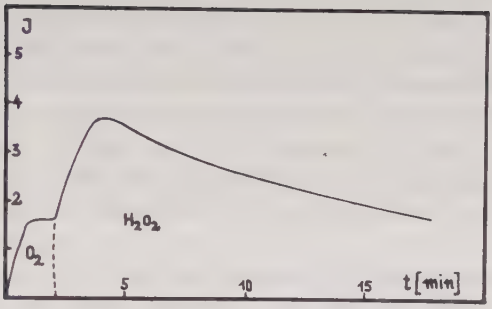


Abb. 9
Intensitätsverlauf im System Lophin-KOH-H_2O_2-O_2/Methanol

Abbildung 9 zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf einer alkalischen Lophinlösung bei Zugabe von Perhydrol im Molverhältnis 1:1. Die Emission klang langsamer ab als bei Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III). Auch hier zeigte sich, daß das Lophin nach Zugabe eines Mols Wasserstoffperoxid nicht verbraucht war; denn weiterer Wasserstoffperoxidzusatz nach dem Abklingen der Strahlung rief erneut Chemolumineszenz hervor.

Aus der Literatur geht hervor, daß bei Chemolumineszenzuntersuchungen häufig mit Oxydationsmittelgemischen gearbeitet wurde - z.B. $K_3[Fe(CN)_6]/H_2O_2$ (92); $NaOCl/H_2O_2$ (52) - mit denen meist höhere Helligkeiten erzielt werden als mit einer der Komponenten allein, ein Phänomen, das bisher nicht erklärt werden konnte. Die höheren Intensitäten erleichtern die Messungen. Die Deutung der Ergebnisse wird jedoch erschwert, wie aus den vorstehenden Versuchen deutlich wird. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit von der Verwendung solcher Gemische abgesehen.

4.3 Definitionen

In den Veröffentlichungen über die Chemolumineszenz begnügen sich die Autoren häufig mit subjektiven, auf visuellen Beobachtungen fußenden Angaben. So heißt es etwa: die Substanz A lumineszierd besser bzw. stärker als die Substanz B. Den Angaben ist häufig nicht zu entnehmen, ob die maximal beobachtete Helligkeit gemeint ist oder die "Lichtsumme", d.h. die von der Intensitäts-Zeitkurve eingeschlossene Fläche.

Eindeutig ist dagegen folgende Angabe: die Zahl der in einem bestimmten Zeitintervall unter gleichen experimentellen Bedingungen emittierten Quanten ist bei der Substanz A größer als bei der Substanz B.

Um die erwähnten Unklarheiten auszuschalten, unterscheidet der Verfasser hinsichtlich der Quantenausbeute bzw. der Intensität drei Größen.

1. Die Quantenausbeute kann auf ein kurzes Zeitintervall bezogen werden, man gibt also die Größe des Quantenstroms pro Sekunde oder pro Minute an. Diese Angabe empfiehlt sich bei sehr langsam abklingenden Chemolumineszenzvorgängen (s.Abb.4). Dafür wird das Symbol Q_z verwendet.
2. Bei schnellem Abklingen des Leuchtens hat eine solche Angabe wenig Sinn, da sich die Intensität innerhalb weniger Sekunden stark ändert (Abb. 7). In diesen Fällen erweist sich aber die "Lichtsumme", das Flächenintegral des Intensitäts-Zeitdiagramms als eine charakteristische und reproduzierbare Größe (s.S. 46). Dafür wird das Symbol Q_i verwendet. Man muß hier lichtelektrische Methoden zur Messung heranziehen. Visuelle Beobachtungsmethoden sind völlig unbrauchbar, da das menschliche Auge die Lichtmenge nicht integrieren kann.
3. ist die bei einer Chemolumineszenzreaktion umgesetzte Zahl der Moleküle bzw. Mole bekannt, dann kann man die Zahl der emittierten Quanten darauf beziehen (Q_r). Man erhält so eine Aussage darüber, wieviel Prozent der "molekularen Umsetzungen"

zur Emission von Lichtquanten führen. Diese Größe ist experimentell schwierig zu bestimmen, da man die nach allen Richtungen ausgesendeten Photonen erfassen muß. In vielen Fällen sind überdies Art und Umfang der entscheidenden chemischen Reaktion unbekannt. Deshalb dürfte die Größe Q_r vorerst von geringerer experimenteller Bedeutung sein als die beiden anderen.

Q_z: Größe des Quantenstroms in einem bestimmten Zeitintervall.

Q_i: Zahl der Quanten, die vom Beginn bis zur Abklingung des Leuchtvorganges emittiert wurden (Integral der von der Intensitäts-Zeitkurve eingeschlossenen Fläche; Lichtsumme)

Q_r: Zahl der insgesamt (nach allen Richtungen) emittierten Quanten, bezogen auf loo umgesetzte Moleküle. Die Angabe erfolgt also in Prozent.

4.4 Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenz

Schon RADZISZEWSKI (8) hatte beobachtet, daß die Helligkeit der Lophinchemolumineszenz stark von der Temperatur der Lösung abhängt. Die quantitative Untersuchung des Intensitäts-Temperaturzusammenhanges ergab die aus Abbildung lo ersichtliche Kurve. Gemessen wurde die Intensitätsänderung zwischen lo und 45°C.

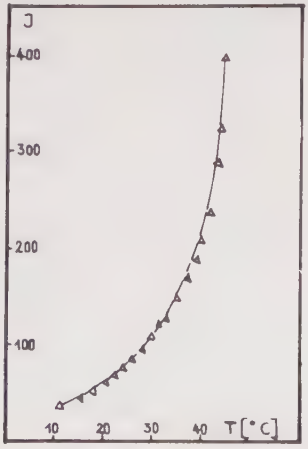


Abb. lo
Die Chemolumineszenzintensität als Funktion der Temperatur
System: Lophin-KOH-O_2/ Methanol

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich nach ARRHENIUS die Aktivierungsenergie einer Reaktion bestimmen:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Dabei bedeuten: k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
E = Aktivierungsenergie
R = Gaskonstante
T = Temperatur in ^{o}K

Bei chemischen Reaktionen, die unter Emission von Strahlung ablaufen, ist die Strahlungsintensität der Reaktionsgeschwindigkeit in erster Näherung proportional. Deshalb kann an die Stelle der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k die bequem meßbare Intensität I treten. Nach Umrechnung auf dekadische Logarithmen und Einsetzen des Zahlenwertes für die Gaskonstante R nimmt die ARRHENIUSsche Gleichung die Form

$$\log I_2 - \log I_1 = -\frac{E}{4.573} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{4.573} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 T_2}$$

an.

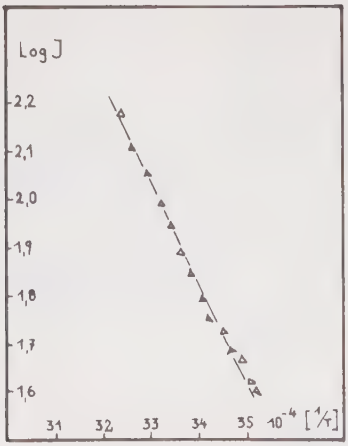


Abb. 11

Trägt man also den Logarithmus der Intensität gegen die reziproke Temperatur auf, dann ergibt sich aus der Neigung der entstehenden Geraden die Aktivierungsenergie der für die Chemolumineszenz verantwortlichen chemischen Reaktion (Abb. 11).

Im vorliegenden Fall errechnet sich die Aktivierungsenergie zu etwa 10 kcal/Mol. Das zur Chemolumineszenz befähigte System liegt also in einer relativ flachen Potentialmulde. Die bei 20°C tagelang anhaltende Chemolumineszenz mit Sauerstoff zeigt, daß schon bei Zimmertemperatur einige Moleküle den genannten Energiebetrag erhalten, wodurch sie die Potentialschwelle überwinden können.

4.5 Konzentrationsabhängigkeit

4.51 Sauerstoff

Die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Lophin- und Alkalikonzentration und der Intensität im System Lophin-KOH-O_2/Methanol erfolgte in der Weise, daß die Konzentration einer Komponente unter Konstanthaltung der Konzentration der beiden anderen variiert wurde. Lophin- und Kaliumhydroxidlösungen definierter Konzentration ließen sich leicht herstellen. Schwieriger war es jedoch, in den Lösungen einen bestimmten Sauerstoffdruck zu garantieren. Dieser stellte sich aber offenbar von selbst ein, wenn die Lösungen einige Zeit mit Luft Berührung hatten; denn die ohne besondere Maßnahmen zur Einhaltung einer bestimmten Sauerstoffkonzentration erhaltenen Meßpunkte liegen genau auf einer Geraden (Abb. 12).

Die Messungen der Intensität (Q_z) in Abhängigkeit von der Lophinkonzentration ergaben einen streng linearen Zusammenhang zwischen beiden Größen im Gebiet von Null bis 5×10^{-3} Mol/l (Abb. 12b). Mit anderen Worten heißt das, die Verdoppelung der Lophinkonzentration hatte eine Verdoppelung der emittierten Lichtquanten zur Folge.

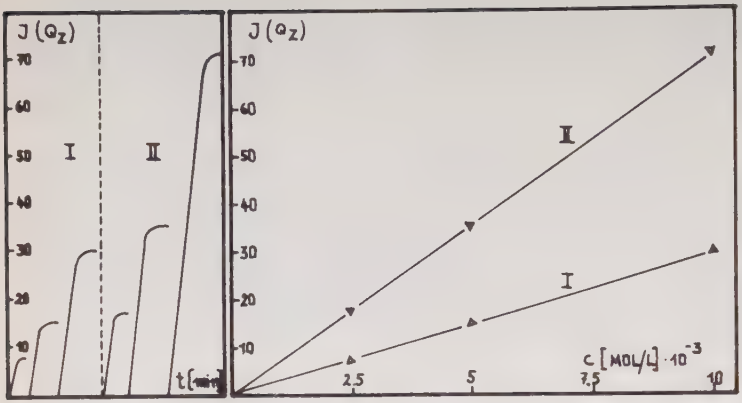


Abb. 12a

Abb. 12b

Die Chemolumineszenzintensität (Q_z) als Funktion der Lophinkonzentration; System: Lophin-KOH-O_2/Methanol

Kurve I: c_{KOH} = 0.45 Mol/l

Kurve II: c_{KOH} = 0.9 Mol/l

Beim 2-(p-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol ergab sich das gleiche Bild (Abb. 13).

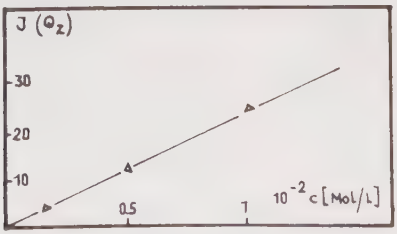


Abb. 13

Die Intensität als Funktion der Konzentration

System: 2-(p-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol-KOH-O_2/Methanol

Diese einfachen Zusammenhänge lassen erkennen, daß wahrscheinlich jeweils eine Lophinmolekel (bzw. eine Molekel eines Umwandlungsprodukts) an der zur Aussendung eines Quants führenden chemischen Reaktion beteiligt ist. Andernfalls müßte nach dem Massenwirkungsgesetz der Zusammenhang zwischen Konzentration und Intensität durch eine andere Funktion zu beschreiben sein. Beispielsweise wäre bei Teilnahme zweier Lophinmolekeln an der betreffenden Reaktion bei Erhöhung der Lophinkonzentration ein Anwachsen der Intensität in der zweiten Potenz zu erwarten.

Auch zwischen der Alkalikonzentration und der Chemolumineszenzintensität (Q_z) besteht ein linearer Zusammenhang (gemessen zwischen Null und o.9 Mol KOH/l). Beide Kurven durchlaufen erwartungsgemäß den Nullpunkt des Diagramms (Abb. 14).

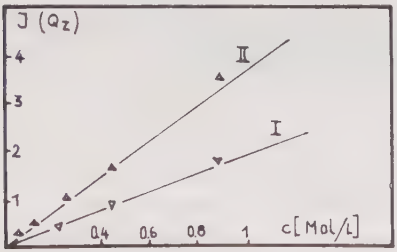
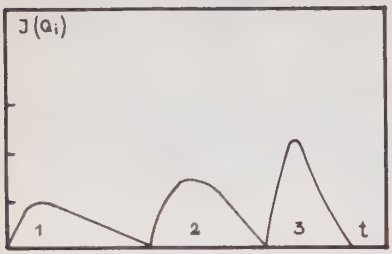


Abb. 14
Die Intensität (Q_z) als Funktion der Alkalikonzentration
System: Lophin-KOH-O_2/Methanol
Kurve I: $c_{Lophin} = 5x10^{-3}$ Mol/l
Kurve II: $c_{Lophin} = 10^{-2}$ Mol/l

Hohe Strahlungsintensitäten erzielt man mit dem Lophin-KOH-O_2/Methanol also dadurch, daß man die Konzentration der Reaktionspartner möglichst hoch wählt.

4.52 Kaliumhexacyanoferrat(III)

Die Intensitätsänderung bei Variiering der Lophin- und Alkalikonzentrationen wurde auch am System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol gemessen. Die einzelnen Meßpunkte wurden hier ebenfalls in getrennten Versuchen ermittelt (Abb. 15,16). In den Diagrammen ist die Intensität (Q_i) gegen die Konzentration aufgetragen.



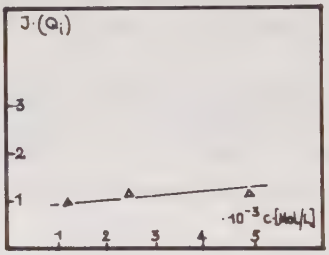


Abb. 15a Abb.15b

Die Intensität als Funktion der Lophinkonzentration
System: Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol
c_{KOH} = 0.12 Mol/l

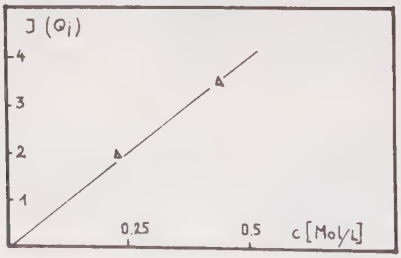


Abb. 16

Die Intensität als Funktion der Alkalikonzentration
System: Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol
c_{Lophin} = 5×10^{-3} Mol/l

Die Maximalintensität steigt bei steigender Lophinkonzentration und konstanter Oxydationsmittelkonzentration auf Kosten der Dauer des Leuchtvorganges, wie die Kurven 1,2 und 3 der Abbildung 15a anschaulich zeigen. Das Oxydationsmittel wird lediglich schneller verbraucht, ohne daß sich die Gesamtzahl der emittierten Quanten ändert. Die Flächenintegrale sind in allen drei Fällen fast gleich, folglich verläuft die Gerade in Abbildung 15b nahezu parallel zur x-Achse.

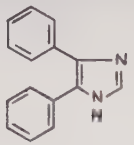
Die geringe Neigung, die sie hat, ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß die Photokathode nur einen Teil des Reaktionsgefäßes beobachtete (Kap. 4.71). Während des Mischungsvorganges bildete sich an der Einlaufstelle der Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung eine etwas hellere Zone, die das Meßergebnis umso stärker beeinflußte, je höher die Lophinkonzentration war.

Auch den in Abbildung 16 enthaltenen Meßergebnissen dürfte dieser Fehler anhaften. Doch darauf allein kann die relativ starke Neigung der Geraden nicht zurückzuführen sein, sondern man muß annehmen, daß die Erhöhung der Alkalikonzentration bei gleichbleibender Konzentration der anderen Reaktionspartner zu einer Erhöhung der Quantenausbeute führt. Die Hydroxidionen müssen also beteiligt sein an der Reaktionsfolge, die zur Bildung der angeregten Moleküle führt.

Im System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-C_2/Methanol werden also hohe Intensitäten (Q_i) dann erzielt, wenn man die Konzentration des Alkalis und des Oxydationsmittels möglichst hoch wählt, während die Erhöhung der Lophinkonzentration nur eine geringfügige Steigerung der Leuchtintensität bewirkt.

4.6 Chemolumineszenz und Molekülstruktur

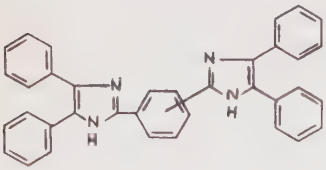
Ein Vergleich der "spontanen" Chemolumineszenz des 4.5-Diphenylimidazols (XXIX) mit der des Lophins (I) ergab ein Verhältnis der Intensitäten von etwa 1:5o. Die Substitution des



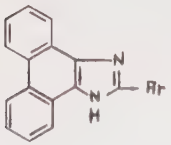
XXIX

Wasserstoffatoms am Ringatom 2 durch den Phenylrest bewirkt eine Steigerung der Quantenausbeute auf das 5ofache. Diese Feststellung war Anlaß, eine Reihe bisher unbekannter, in 2-Stellung verschieden substituierter 4.5-Diphenylimidazole zu synthetisieren und deren Chemolumineszenz zu studieren, in der Hoffnung besonders stark lumineszierende Substanzen vom Lophintyp aufzufinden, die eine Bearbeitung des Chemolumineszenzproblems dieser Verbindungsklasse mit chemisch-analytischen Methoden aussichtsreich erscheinen lassen.

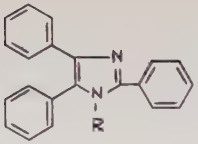
In die Untersuchungen wurden ferner einbezogen



Bis-(4.5-diphenylimidazolyl)benzole



Derivate des Phenanthro-[9.1o-d]imidazols



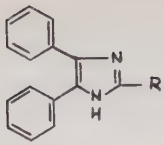
N-substituierte
2.4.5-Triphenylimidazole

4.61 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole

Die Meßergebnisse der erstgenannten Gruppe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zahlenwerte für die Intensität (Q_z) beziehen sich alle auf Lophin, dessen Intensität gleich 1 gesetzt wurde. Die Alkalikonzentration betrug in allen Fällen o.84 Mol KOH/l.

Die geringe Löslichkeit einiger Substanzen in Methanol machte es erforderlich, die betreffenden Messungen bei relativ niedrigen Konzentrationen vorzunehmen. Die Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Lophinkonzentration und Chemolumineszenzintensität (s. 4.51) ermöglichte es jedoch, die jeweilige Strahlungsintensität der untersuchten Substanz mit der des Lophins zu vergleichen. Aus Spalte III der Tabelle 1 ist also beispielsweise zu entnehmen, daß eine 2.5 x 10^{-3} m Lösung von 2-(1'-Naphthyl)-4.5-diphenylimidazol ca. 50% schwächer lumineszient als eine Lophinlösung gleicher Konzentration. Die Fehlerbreite der Messungen beträgt infolge der starken Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenz (s.4.4) schätzungsweise 5%.

Wie man sieht, liegen die Quantenausbeuten (Q_z) fast alle in der gleichen Größenordnung. Die Variierung des Phenylrestes in 2-Stellung des Lophins hat nur einen geringen Einfluß auf die Chemolumineszenzintensität. Lediglich das 9'-Anthracenylderivat nimmt eine Ausnahmestellung ein. Es zeigte nur 6% der Intensität des Lophins. Eine Erklärung für diese Sonderstellung steht bis jetzt aus.



R	$c_{Imidazol}$ Mol/l x 10^{-3}	Intensität
Phenyl	10	1
p-Tolyl	10	1.19
m-Tolyl	0.25	-
o-Tolyl	2.5	0.67
p-Biphenylyl	2	0.78
m-Biphenylyl	0.25	-
o-Biphenylyl	10	0.68
1'-Naphthyl	2.5	0.69
2'-Naphthyl	1.25	0.95
9'-Anthracenyl	10	0.06
9'-Phenanthryl	1	0.74
1.3-Bis-(4'.5'-diphenylimidazolyl-2')benzol	2.5	0.83

Tab.1

Chemolumineszenz der 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole bezogen auf Lophin = 1; c_{KOH} = 0.84 Mol/l

4.62 Bis-(4.5-diphenylimidazolyl-2)benzole

Zwei Vertreter dieses Typs wurden synthetisiert. Bei dem einen befinden sich die Imidazolylreste in m-Stellung des Benzolkerns, bei dem anderen in p-Stellung (Formel s.S. 60). Nur das m-Derivat wurde auf seine Leuchtfähigkeit hin untersucht; denn das p-Derivat[+)] ist in Methanol praktisch unlöslich.

[+)] Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß das 1.4-Bis-(4'.5'-diphenylimidadzolyl-2')benzol phototrope (photochrome) Eigenschaften besitzt. Die gelbe trockene Substanz wurde am Tageslicht grün und nahm im Dunklen wieder die ursprüngliche gelbe Farbe an. Der Farbwechsel war mehrmals wiederholbar.

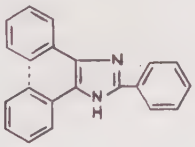
Die auf Grund zweier in einem Molekül enthaltenen Imidazolylreste erwartete Verdoppelung der Intensität wurde nicht gefunden. Da die Lösung eine gelbe Farbe hat, muß man jedoch mit Rückschlüssen vorsichtig sein, denn möglicherweise wird ein Teil des Lumineszenzlichts schon im Innern der Lösung absorbiert (inneres Filter).

4.63 Derivate des Phenanthro[9.1o-d]imidazols

Wie aus Fluoreszenzuntersuchungen bekannt ist, können angeregte Moleküle auch auf strahlungslosem Wege in den Grundzustand zurückkehren, beispielsweise indem Torsionsschwingungen in ihnen hervorgerufen werden. Durch eine erzwungene Einebnung der Moleküle, die Torsionsschwingungen nicht zuläßt, kann das strahlungslose Abfließen elektronischer Anregungsenergie erschwert werden.

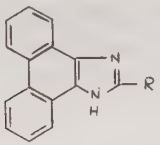
Auch bei den durch chemische Reaktionen angeregten Molekülen muß mit solchen Desaktivierungsprozessen gerechnet werden.

Diese Überlegungen führten zu dem Versuch, bei den Substanzen vom Lophintyp eine Erhöhung der Chemolumineszenzintensität durch Verknüpfung der beiden in 4- und 5-Stellung befindlichen Phenylrest zu erreichen, wodurch deren Torsionsschwingungen unmöglich werden.



Überraschenderweise konnte bei den Substanzen dieses Typs mit Sauerstoff allein überhaupt keine Chemolumineszenz festgestellt werden. Die Zugabe von Kaliumhexacyanoferrat(III)-

oder Wasserstoffperoxidlösung jedoch rief ein kräftiges Leuchten hervor (Tab. 2).



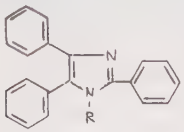
R	O_2	$K_3[Fe(CN)_6]$	H_2O_2
Phenyl	-	+	+
o-Tolyl	-	+	+
p-Biphenylyl	-	+	+
9'-Anthracenyl	-	+	+

Tab. 2

Chemolumineszenz von 2-Aryl-phenanthro[9.1o-d]imidazolen

4.64 N-Substituierte Derivate des 2.4.5-Triphenylimidazols

Auch die Substitution des letzten am Imidazolkern des Lophins noch vorhandenen Wasserstoffatoms scheint die Chemolumineszenz mit Sauerstoff völlig zu unterbinden (Tab. 3).



R	O_2	$K_3[Fe(CN)_6]$	H_2O_2
Phenyl	-	+	+
Benzyl	(+)	+	+

Tab. 3

Chemolumineszenz N-substituierter Derivate des Lophins

Die bei höchster Verstärkung registrierte äußerst schwache Lumineszenz des N-Benzyllophins ist wahrscheinlich auf eine geringe Verunreinigung des Präparats mit Lophin, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Benzylderivates diente, zurückzuführen.

Kaliumhexacyanoferrat(III)- oder Wasserstoffperoxidlösungen riefen auch in diesen beiden Fällen ein kräftiges Leuchten hervor.

Die in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellten qualitativen Ergebnisse führen wieder zu der schon in Kapitel 4.22 geäußerten Vermutung, daß die Chemolumineszenzmechanismen mit Sauerstoff allein und mit anderen Oxydationsmitteln verschieden sein mögen.

4.7 Die Messungen

4.71 Apparatur

Die Messung sehr schwacher Lichtsignale wird in neuerer Zeit häufig mit Hilfe sogenannter Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) vorgenommen, das sind Photozellen, die mit sehr hoher Verstärkung arbeiten. Ein solches Gerät war für unsere Zwecke gut geeignet. Abbildung 17 zeigt eine Skizze der gesamten Apparatur.

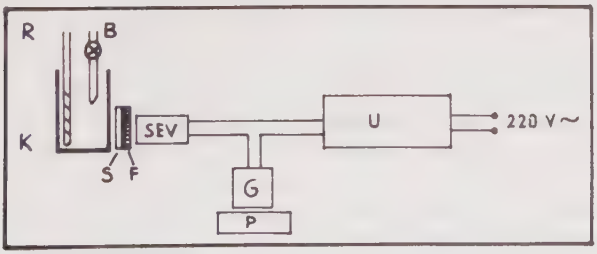


Abb. 17
Die Meßapparatur

Als Reaktionsgefäß diente eine reichlich loo ml fassende Küvette eines LANGE-Kolorimeters (K), das mit einem Spiralrührer (R) und mit einer Bürette (B) versehen war. Das seitlich austretende Lumineszenzlicht gelangte nach Passieren eines Schirms (S) und eines Filters (F) - ihre Funktion wird im nächsten Abschnitt erläutert - auf die Photokathode des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV), der von einem Gleichspannungsgenerator (U) mit stabilisierter Hochspannung (8oo-2ooov) versorgt wurde. Das Spiegelgalvanometer (G) war mit einem Photoregistrieraufsatz (P) versehen. Der Meßbereich ließ sich durch Änderung der angelegten Gleichspannung in weiten Grenzen variieren.

4.72 Heterochromatisch Photometrie

Die Photokathode des Sekundärelektronenvervielfachers zeigte für Strahlungen verschiedener Wellenlänge eine unterschiedliche Empfindlichkeit (Abb. 18).

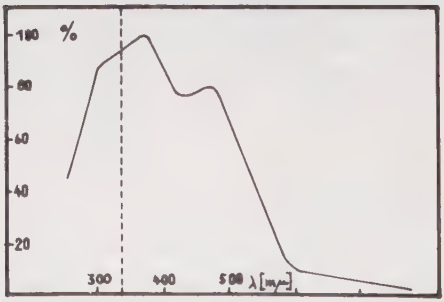


Abb. 18
Die Empfindlichkeit der Photokathode in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Zeiss)

Vergleicht man mit einem solchen Gerät zwei Prozesse, bei denen die gleiche Zahl von Quanten emittiert wird, so wird ein verschieden großer Ausschlag des Galvanometers erfolgen, wenn die beiden "Quantensorten" verschiedene Energien besitzen, d.h., wenn bei beiden Prozessen Licht unterschiedlicher Wellenlänge ausgestrahlt wird. Kennt man den Verlauf der Empfindlichkeitskurve und die Wellenlängen der beiden zu vergleichenden Strahlungen, dann läßt sich der Empfindlichkeitsunterschied rechnerisch berücksichtigen.

Dieses Problem trat bei der Untersuchung der Chemolumineszenz der in Tabelle 1 aufgeführten Imidazolderivate auf. Infolge der Variation der Substituenten am Ringatom 2 war mit einer Änderung der spektralen Zusammensetzung des Chemolumineszenzlichts zu rechnen. Die Aufnahme von Chemolumineszenzspektren, die für die rechnerische Berücksichtigung der spektralen Unterschiede wichtig wäre, ist aber experimentell sehr schwierig, da durch die spektrale Zerlegung der ohnehin schwachen Lumineszenzstrahlung am Ausgang des Monochromators nur noch sehr geringe Intensitäten auftreten.

Nach BOWEN (216) ist die "heterochromatische Photometrie" noch auf einem anderen Wege als dem beschriebenen möglich. BOWEN stand vor der Aufgabe, die Fluoreszenzquantenausbeuten von Substanzen mit verschiedener Lage des Emissionsmaximums zu vergleichen. Ihm ging es also darum, Ströme von Quanten verschiedener Energie zu messen. Er ging im Prinzip folgenden Weg (Abb. 19): Das vom Untersuchungsmaterial (U_1) ausgestrahlte Fluoreszenzlicht gelangte in die Küvette (K) und regte dort eine geeignete Substanz (Uranylsulfat in Paraffin, Äsculin in Wasser) zur Fluoreszenz an. Ein nachgeschaltetes Filter (F) garantierte, daß nur das in der Küvette erzeugte Fluoreszenzlicht zur Photozelle (P) gelangte. Das primäre Fluoreszenzlicht wurde also zunächst vom Küvetteninhalt "aufgefangen"; daraus erklärt sich die Bezeichnung "integrierender Schirm". Erst die sekundär im Schirm erzeugte Fluoreszenzstrahlung gelangte zur Messung.

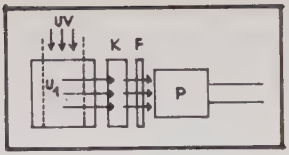


Abb. 19
Heterochromatische Photometrie (BOWEN)

Die Methode von BOWEN basiert auf der Tatsache, daß das Fluoreszenzspektrum eines Stoffes von der Wellenlänge des anregenden Lichts unabhängig ist und daß die den integrierenden Schirm verlassende Zahl von Quanten der Zahl der absorbierten Photonen proportional ist. Die bei den Messungen an zwei Substanzen U_1 und U_2 am Galvanometer abgelesenen Stromstärken ergeben so direkt das zahlenmäßige Verhältnis der Quantenausbeuten.

Der integrierende Schirm hat also eine transformierende Funktion (Fluoreszenztransformator). Strahlungen unterschiedlicher Wellenlänge werden in Strahlungen jeweils gleicher Wellenlänge umgewandelt. Damit entfällt die Notwendigkeit, die Emissionsspektren der Untersuchungssubstanzen genau zu kennen.

Die Anwendbarkeit der beschriebenen Methode ist an zwei Voraussetzungen gebunden:

1. die von den Untersuchungssubstanzen U ausgesendete Fluoreszenzstrahlung muß von kürzerer Wellenlänge sein als das vom integrierenden Schirm emittierte Fluoreszenzlicht;
2. die umzuwandelnde Strahlung muß vom integrierenden Schirm absorbiert werden.

4.73 Der integrierende Schirm

In der vorliegenden Arbeit sollte das beschriebene Verfahren in etwas modifitierter Form zu vergleichenden Messungen von

Chemolumineszenzintensitäten herangezogen werden. Es galt, einen für diesen Zweck geeigneten integrierenden Schirm zu finden.

Die Chemolumineszenz des Lophins bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit-Wasserstoffperoxidlösung wurde von COTTMAN und Mitarbeitern (16) untersucht. Die Autoren konnten mit Hilfe einer verspiegelten, kontinuierlich arbeitenden Apparatur die ungefähre Lage des Emissionsmaximums zu 530 mμ ermitteln. Das Spektrum der Chemolumineszenz mit Sauerstoff ist wahrscheinlich ähnlich oder gar gleich; bei einem visuellen Vergleich der beiden Reaktionen war jedenfalls kein Unterschied in der Farbe des emittierten Lichts festzustellen. Ein geringer Unterschied ist nach dem oben Gesagten für die Wahl eines geeigneten integrierenden Schirms ohne Belang. Man hat nur darauf zu achten, daß die Chemolumineszenzstrahlung im Absorptionsbereich des Schirms liegt. Diese Bedingung erfüllte das von BOWEN gewählte Material nicht, schied also für unsere Zwecke aus.

Nach PRINGSHEIM und VOGEL (217) sollte eine Lösung von Rhodamin B in farblosem Glyptallack als integrierender Schirm brauchbar sein, da sie angeblich von den D-Linien bis zum kurzwelligen Ultraviolett gleichmäßig gut auf alle Wellenlängen anspricht. Unsere Versuche mit solchen Glyptallacklösungen verliefen jedoch sehr unbefriedigend. Deshalb wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

Es zeigte sich, daß sich Rhodamin B in Methacrylsäureester einpolymerisieren läßt. Ein für zahnärztliche Zwecke im Handel befindliches Präparat (Piacryl SH, farblos) war dazu gut geeignet. Es besteht aus zwei Komponenten (Flüssigkeit und Pulver), die nach dem Zusammenrühren zu einer durchsichtigen Masse erstarren (Plexiglas).

Das Rhodamin B löste sich in geringem Maße in dem flüssigen Ester mit blauvioletter Farbe. In dieser Lösung wurde etwas

von der zweiten Komponente des Handelspräparates (gemahlenes, körniges Polymerisat, das auch den Peroxidkatalysator enthielt) verrührt. Kurze Zeit danach begann die Polymerisation. Mit zunehmender Verfestigung der Masse verschwand die blauviolette Farbe der Lösung und die Fluoreszenz des Rhodamins B trat in Erscheinung. Nach der mechanischen Bearbeitung des Polymerisats war eine prächtig orange fluoreszierende Scheibe entstanden +).

Die Verwendbarkeit dieses Schirms war an zwei Bedingungen geknüpft:

1. sein Absorptionsbereich mußte im Gebiet von 53o mμ liegen (Maximum des Chemolumineszenzspektrums);
2. er sollte in diesem Gebiet mindestens 99% der einfallenden Strahlung absorbieren.

Die Absorptionskurve (Abb. 2o) zeigt, daß beide Bedingungen erfüllt waren.

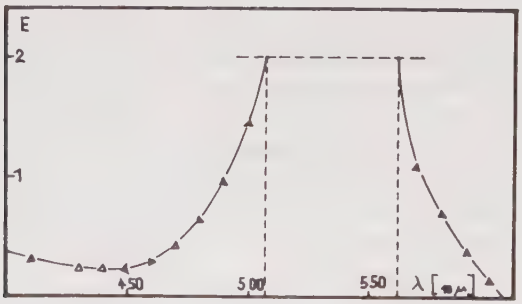


Abb. 2o
Absorptionskurve des Rhodamin B-Plexiglasschirms

+) Als transparentes Material für den Schirm ist auch Cellulosediacetat brauchbar. Blasenfreie kompakte Stücke konnten durch langsames Eindunsten acetomischer Rhodamin B-Cellulosediacetatlösungen erhalten werden.

Die Extinktion war im Gebiet zwischen 508 und 562mμ größer als 2. In diesem Bereich wurden also mehr als 99% des einfallenden Lichtes absorbiert. Das folgt aus dem Zusammenhang zwischen Extinktion und Absorption.

$$E = \log \frac{J_o}{J_D}$$

Es bedeuten: E = Extinktion
J_o = einfallendes Licht
J_D = hindurchtretendes Licht

Die Angabe von PRINGSHEIM und VOGEL (217), das Rhodamin B zeige eine gleichmäßige Absorption von den D-Linien bis zum kurzwelligen Ultraviolett kann nicht bestätigt werden.

4.74 Vergleichende Messungen mit und ohne Schirm

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte der Chemolumineszenzintensitäten wurden unter Benutzung des Rhodamin B-Fluoreszenzschirms gemessen. Tabelle 4 zeigt nun im Vergleich dazu die ohne Zuhilfenahme des Schrims erhaltenen Werte. In dieser Meßreihe wurden also die Empfindlichkeitsunterschiede der Photokathode gegenüber Licht verschiedener Wellenlänge nicht eliminiert.

Bis auf eine Ausnahme weichen die auf beiden Wegen erhaltenen Meßdaten nur wenig voneinander ab. Daraus läßt sich eine wichtige Aussage ableiten (vgl. 4.72): die Chemolumineszenzspektren dieser Verbindungen können trotz verschiedener Substituenten am Ringatom 2 des Imidazols keine großen Unterschiede aufweisen. Dieses Ergebnis wird auch durch visuelle Beobachtungen bestätigt.

Das Chemolumineszenzlicht der in Tabelle 4 enthaltenen Verbindungen hat eine grünliche Farbe. Die Farben des Fluores-

R	Intensität mit Schirm	ohne Schirm
Phenyl	1	1
p-Tolyl	1.19	1.11
m-Tolyl	-	1.25
o-Tolyl	o.67	o.65
p-Biphenylyl	o.78	o.73
m-Biphenylyl	-	1.23
o-Biphenylyl	o.68	o.59
1'-Naphthyl	o.69	o.72
2'-Naphthyl	o.95	1.o1
9'-Anthracenyl	o.o6	o.o6
9'-Phenanthryl	o.74	o.67
1.3-Bis-(4'.5'-diphenylimidazolyl-2') benzol	o.83	o.23

Tab. 4

Chemolumineszenzintensitäten mit und ohne Schirm gemessen, bezogen auf Lophin = 1

zenzlichtes dagegen liegen je nach Art des Substituenten in 2-Stellung zwischen violett (R = Phenyl) und grünblau (R = 9'-Anthracenyl), bzw. zwischen hellblau und gelb in alkalischem Milieu (bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximus) (Tab. 5).

R	Fluoreszenzfarbe neutral	alkalisch	Chemolumineszenzfarbe (alkalisch)
Phenyl	violett	hellblau	grünlich
9'-Anthracenyl	grünblau	gelb	grünlich

Tab. 5

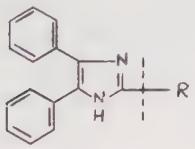
Farben des Fluoreszenz- und Chemolumineszenzlichtes

Aus dieser Gegenüberstellung wird klar, daß die bei der Chemolumineszenz und bei der Fluoreszenz dieser Verbindungen auftretenden angeregten Moleküle nicht identisch sein können. Bei der Chemolumineszenz dieser Imidazolderivate muß also ein anderer Elektronenübergang stattfinden als bei ihrer Fluoreszenz, sonst müßte das Chemolumineszenzlicht des Lophins eine hellblaue und das des 9'-Anthracenylderivates eine gelbe Farbe haben.

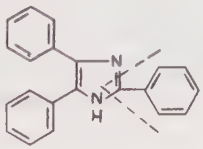
Dafür käme ein der Phosphoreszenz entsprechender Elektronenübergang aus dem metastabilen Triplettniveau in den Grundzustand in Frage, wie er z.B. beim Lucigenin angenommen wurde (53). Doch ist das unwahrscheinlich wegen der trotz verschiedener Substituenten immer gleichen Färbe des Chemolumineszenzlichtes. Es ist kaum anzunehmen, daß die untersuchten Verbindungen alle das gleiche Phosphoreszenzspektrum aufweisen. Die genannten Imidazolderivate kommen daher als Strahler beim Chemolumineszenzprozeß wahrscheinlich nicht in Betracht. Zur endgültigen Klärung dieser Frage ist es nötig, die Phosphoreszenzspektren aufzunehmen.

Der nächste Schritt war nun die heuristische Annahme, das strahlende Teilchen sei unter den (unbekannten) Oxydationsprodukten der Reaktion zu suchen. Das fragliche Oxydationsprodukt sollte bei allen oben genannten Imidazolderivaten das gleiche sein; dann jedenfalls wäre verständlich, warum das Chemolumineszenzlicht jeweils die gleiche Farbe hatte.

Einleuchtend wäre also z.B. die Erklärung, daß der Substituent in 2-Stellung bei der Chemolumineszenzreaktion aus dem Molekül herausgebrochen wird (XXX,XXXI).

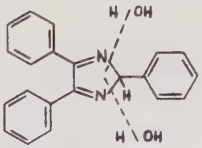


XXX



XXXI

Diese Erklärung nähert sich der von WEISS (150) geäußerten Auffassung über den Verlauf der chemischen Reaktion bei der Lophinchemolumineszenz. WEISS nahm auf Grund theoretischer Betrachtungen als Startreaktion eine Hydrolyse an den aus Formel XXXII ersichtlichen Stellen des Moleküls an. Experimentelles Material, das diesen Schluß rechtfertigen würde, legte er nicht vor.



XXXII

Gegen eine chemische Reaktion dieser Art spricht jedoch die Tatsache, daß der Imidazolring gegen hydrolytische Einflüsse erfahrungsgemäß sehr stabil ist.

4.8 Spektren

4.81 UV-Absorptionsspektren

Die Beobachtung, daß der Wasserstoff am Ringatom 1 des Imidazolkerns nicht substituiert sein darf, wenn die Chemolumineszenzfähigkeit nicht verloren gehen soll, war Anlaß, die UV-Absorptionsspektren aufzunehmen und die Lage der Absorptionsmaxima in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration zu studieren.

Das Absorptionsspektrum des Lophins in Methanol ist breit und unstrukturiert und hat ein Maximum bei 301 mμ sowie ein Minimum bei 252 mμ. Bei Zugabe methanolischer Kalilauge verschob sich das Maximum mit steigender Alkalikonzentration kontinuierlich nach längeren Wellen hin bis zu einem Grenzwert von 324 mμ. Eine etwas geringere Verschiebung in gleicher Richtung erfuhr dabei auch das Minimum - von 252 bis 262 mμ.

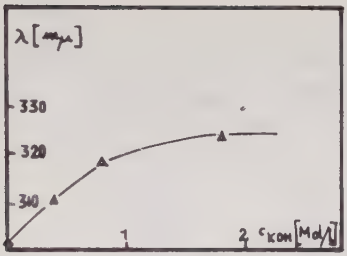


Abb. 21

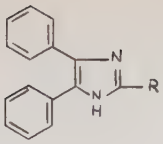
Lage des UV-Absorptionsmaximums in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration (Lophin); c_{Lophin} = 6.7 x 10^{-6} Mol/l

Kurve 1: c_{KOH} = Null
Kurve 2: " = 0.39 Mol/l
Kurve 3: " = 0.79 "
Kurve 4: " = 1.9 "

Alle anderen am Ringatom 1 nicht substituierten Imidazolderivate zeigten ein ähnliches Verhalten. In einigen Fällen verschwanden einzelne Maxima und neue tauchten auf im alkalischen Milieu. Die tetrasubstituierten Imidazolderivate zeigten die bathochrome Bandenverschiebung in alkalischem Milieu nicht.

Je größer der Rest in 2-Stellung war, desto komplizierter wurden die Spektren. Einige besitzen mehrere Maxima unterschiedlicher Extinktion. Die Verbindungen, die den Anthracenkern enthalten, zeigen eine Bande auffallend hoher Extinktion bei 252 mμ. Es dürfte sich hier um die β-Bande des Anthracens handeln. Die Spektren aller Derivate, die den Phenanthrenkern enthalten, haben eine hohe Bande bei ca. 260 mμ.

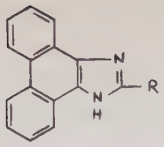
In Tabelle 6 sind die Bandenlagen in neutralen und alkalischen Lösungen zusammengestellt, ebenso die Beträge der Verschiebung der "beweglichen" Banden. Dabei wurden in Spalte III



R	$\lambda_{Max.}$ [mμ] neutral	λ_{Max} [mμ] c_{KOH}=1.9 Mol/l	c_{Im} x 10^{-6} [Mol/l]	Δλ
Phenyl	301 (51)	324 (53)	6.7	23
p-Tolyl	301 (52)	322 (60)	7	21
m-Tolyl	301 (62)	325 (62)	7	24
o-Tolyl	288 (54)	308 (50)	8	20
p-Biphenylyl	260 (30)	347 (58)	7.7	27
	320 (36)			
m-Biphenylyl	260 (45)	325 (49)	4.8	
	303 (47)			22
o-Biphenylyl	252 (37)	312 (28)	5.2	
	292 (39)			20
		273 (42)		
1'-Naphthyl	304 (52)	331 (45)	8.3	
2'-Naphthyl	274 (51)	278 (35)	6	4
	283 (56)	287 (43)		4
	320 (56)	335 (57)		15
9'-Anthracenyl	253 (81)	253 (80)	2.8	
	288 (11)	318 (12)		30
	347 (5)	344 (10)		
	365 (10)	363 (9)		
	384 (10)	383 (8)		
9'-Phenanthryl	252 (53)	252 (61)	5.2	
		296 (34)		
	312 (24)	318 (33)		6

Tab. 6

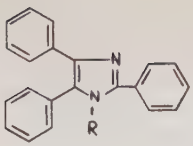
UV-Spektren: Lage der Absorptionsbanden, () = Absorption in %



R	$\lambda_{Max.}$ [mμ] neutral	$\lambda_{Max.}$ [mμ] c_{KOH}=1.9 Mol/l	$c_{Im} \times 10^{-6}$ [Mol/l]	Δλ
Phenyl	26o (8o)	263 (77)	5.5	3
	286 (35)	293 (54)		7
	311 (43)	328 (6o)		17
	342 (24)			
	359 (23)			
c-Tolyl	257 (89)	262 (9o)	7.3	5
	282 (47)	293 (7o)		11
	3o2 (41)	(317)(61)		15
	338 (14)			
	353 (14)			
p-Biphenylyl	26o (56)	262 (5o)	4.4	2
	332 (37)	353 (34)		
	348 (33)			
	365 (3o)			
9'-Anthracenyl	253 (94)	254 (94)	3.5	
	281 (23)	29o (33)		9
	3oo (14)	32o (17)		2o
		343 (16)		
	362 (16)	362 (17)		
	382 (16)	382 (17)		

Tab. 7

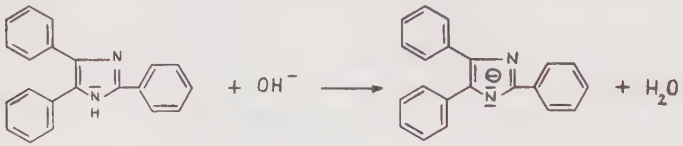
UV-Spektren: Lage der Banden; () = Absorption in %



R	$\lambda_{Max.}$ [mμ] neutral	$\lambda_{Max.}$ [mμ] c_{KOH}=1.9 Mol/l	c_{Im} x 10^{-6} [Mol/l]	Δλ
Phenyl	28o (43)	28o	5.7	Null
Benzyl	277 (41)	277	5.7	Null
$-NH_2$	318 (29)	318	7.1	Null

Tab. 8
UV-Spektren: Lage der Banden: () = Absorption in %

Wie auch aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgeht (s.4.83), besitzt der Wasserstoff der N-H-Gruppe im Imidazol und seinen Derivaten eine geringe Acidität. Dadurch kommt es in der stark alkalischen Lösung gemäß



I Ic

zur Dissoziation. Die Bandenverschiebung erklärt sich durch das Auftreten der neuen Molekelart Ic, deren Absorptionsmaxima naturgemäß eine andere Lage haben als die der undissoziierten Verbindungen. Bei den tetrasubstituierten Derivaten blieb dieser Effekt natürlich aus, denn deren Imidazolkerne besitzen keine dissoziationsfähigen Wasserstoffatome mehr.

4.82 Fluoreszenzspektren

Um zu entscheiden, ob eine Verbindung als strahlendes Teilchen bei der Chemolumineszenz in Frage kommt oder nicht, muß man ihr Fluoreszenzspektrum unter den gleichen Bedingungen untersuchen, unter denen man auch die Chemolumineszenz erzeugt, d.h. in unserem Falle, in Gegenwart von Alkali.

Die bathochrome Verschiebung der UV-Absorptionsmaxima im alkalischen Milieu, die auf Grund der Dissoziation gemäß der Gleichung auf S. 78 auftrat, ließ vermuten, daß auch die Fluoreszenzmaxima eine solche Verschiebung erfahren (Abb.22).

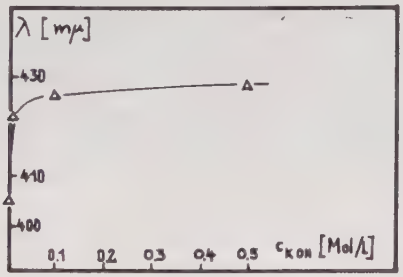


Abb. 22
Lage des Fluoreszenzmaximums in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration (Lophin); Lösungsmittel: Methanol

Das Fluoreszenzspektrum des Lophins verschob sich um 24 mμ in Richtung längerer Wellen, also um etwa den gleichen Betrag wie das Absorptionsspektrum (der steile Anstieg der Kurve zu Beginn erklärt sich aus der höheren Fluoreszenzquantenausbeute die die im Alkalischen auftretende neue Molekelart Ic offenbar besitzt); ähnlich verhalten sich die anderen lophinanalogen Substanzen [+)]

[+)] Die grünblaue Fluoreszenz des 2-(9'-Anthracenyl)-4.5-diphenylimidazols z.B. schlägt bei Zusatz von Alkalilauge nach gelb um. Diese Eigenschaft macht die Substanz zur Verwendung als Fluoreszenzindikator bei Säure-Basetitrationen geeignet.

Die Lage des Fluoreszenzmaximums (429 mμ) und des Chemolumineszenzmaximums (53o mμ) differiert also unter vergleichbaren Bedingungen um ca. loo mμ. Damit wird zahlenmäßig belegt, daß ein der Fluoreszenz des Lophins entsprechender Elektronenübergang als Quelle der Chemolumineszenzstrahlung nicht in Betracht kommen kann. Schon der visuelle Vergleich der bei der Fluoreszenz und Chemolumineszenz auftretenden Farbe des Lumineszenzlichtes hatte zu diesem Ergebnis geführt.

4.83 IR-Spektren

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung des Lophins fiel auf, daß die erwartete N-H-Bande bei etwa 35oo cm^{-1} fehlte. Statt dessen war im Gebiet zwischen 25oo cm^{-1} und 33oo cm^{-1} eine breite Bandenanhäufung zu bemerken. Verdünnte Lösungen in Chloroform gaben diese Bandenanhäufung nicht, die erwartete Bande 345o cm^{-1} dagegen war vorhanden (Abb. 23). Die den C-H-Schwingungen zuzuordnenden Banden bei 3o3o cm^{-1} und 3o6o cm^{-1}, die bei den tetrasubstituierten Derivaten deutlich sichtbar sind, wurden durch das breite Absorptionsgebiet völlig verdeckt (Abb. 23).

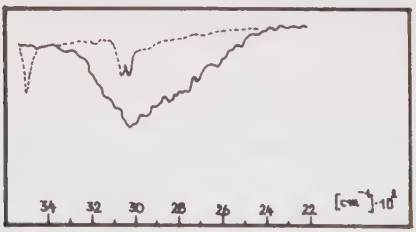


Abb. 23

IR-Spektren von Imidazolderivaten

Die beschriebenen Verhältnisse waren am besten erkennbar an Aufnahmen mit KBr-Preßlingen (Abb. 24). Da jedoch das Kalium-bromid leicht feucht wurde und dadurch im Gebiet von 3500 cm^{-1} unerwünschte Absorptionen auftraten, wurden die übrigen Derivate in Nujol untersucht. Obwohl wegen der Undurchlässigkeit des Nujols zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} dieses Gebiet jetzt der Untersuchung nicht mehr zugänglich war, erkennt man doch deutlich die beginnende Bandenhäufung ab etwa 2400 cm^{-1} (Abb. 25). Sie wurde bei allen in dieser Arbeit synthetisierten 2.4.5-trisubstituierten Imidazolen gefunden und ist Assoziaten zuzuschreiben.

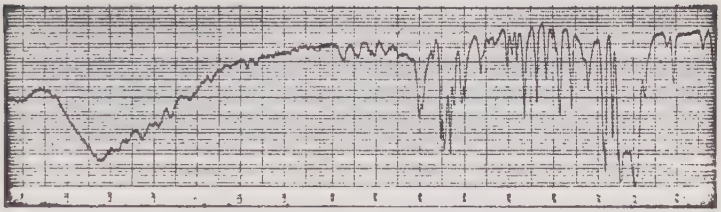


Abb. 24
IR-Spektrum: Lophin (KBr)

$CHCl_3$; o.1%ig

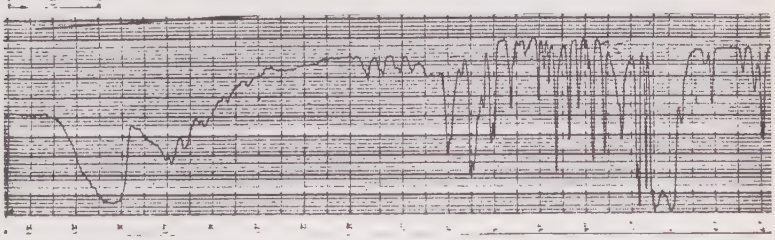


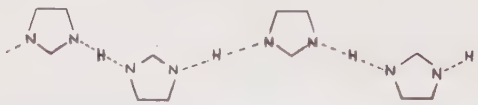
Abb. 25
IR-Spektrum: Lophin (Nujol)

Beim Imidazol und seinen Alkyl- bzw. Arylderivaten liegen besonders günstige Voraussetzungen für die Bildung intermolekularer H-Brücken vor (218-223). Offenbar ist das auch beim Lophin und den anderen hier untersuchten 2.4.5-Triarylimidazolen sowie bei den Phenanthro 9.1o-d imidazolen der Fall.

Wie die Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid (s. 4.1o) und die Existenz von Alkali- und Schwermetallsalzen (224) beweisen, enthält das Lophin eine verhältnismäßig "saure" N-H-Gruppe. Andererseits enthält es auch ein Stickstoffatom mit basischen Eigenschaften (Salzbildung mit starken Säuren, z.B. Schwefelsäure; s. 4.1o). Beide Tatsachen sind Gründe für das Auftreten relativ fester Wasserstoffbrücken.

In der N-H...N-Brückenbindung wird das Wasserstoffatom der N-H-Gruppe in Richtung auf das basische Stickstoffatom des Nachbarmoleküls verschoben. Dadurch kommt es zu einer Lockerung der N-H-Bindung und einer Verschiebung der zugehörigen N-H-Bande nach längeren Wellen.

Die Assoziate, für die ZIMMERMAN (222,223) im Falle des 4(5)-Methylimidazols durch Röntgenstrukturaufnahmen einen kettenförmigen gewinkelten Bau beweisen konnte,



geben sich durch schwach angedeutete "peaks" im Spektrum zu erkennen (Abb. 24). Wie die abnehmenden Extinktionen zeigen, sinkt mit steigender Gliederzahl die Konzentration der betreffenden Assoziate. In verdünnten Lösungen sind die Imidazolderivate nicht assoziiert.

Durch Substitution des Wasserstoffs am Ringatom 1 erlischt die Fähigkeit zu assoziieren völlig (1.2.4.5-Tetraphenylimidazol, 1-Benzyl-2.4.5-triphenylimidazol).

4.9 Der Reaktionsmechanismus der Chemolumineszens

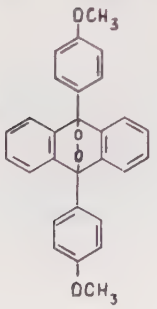
4.91 Acenperoxide

Die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hatten mehrmals den Gedanken nahegelegt, daß der "spontanen" und der durch Kaliumhexacyanoferrat(III) erzeugten Chemolumineszenz des Lophins verschiedene Reaktionsmechanismen zugrunde liegen. Beide sollen im folgenden schrittweise diskutiert werden. Dazu ist es erforderlich, zunächst etwas näher auf die Chemolumineszenz der Acenperoxide einzugehen. Das Lophin nämlich bildet ebenfalls ein Peroxid, dem nach Meinung des Verfassers eine zentrale Rolle bei der Chemolumineszenzreaktion zukommt.

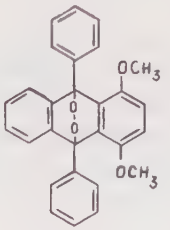
Aus photochemischen Untersuchungen an Acenen ist bekannt, daß deren transannulare Peroxide beim Erwärmen in Lösung in Umkehrung ihrer Bildungsgleichung zerfallen können.

$$\text{Acen} + O_2 + h\nu \rightleftharpoons \text{Acen}O_2$$

Die dazu nötigen Temperaturen sind von Fall zu Fall verschieden, denn die Thermostabilität der Acenperoxide ist außerordentlich unterschiedlich. Während z.B. das 9.1o-Bis-(p-methoxyphenyl)anthracenperoxid (XXXIII) im Vakuum unzersetzt sublimiert werden kann, verliert das 1.4-Dimethoxy-9.1o-diphenylanthracenperoxid (XXXIV) schon bei Zimmertemperatur innerhalb von 1o Tagen 25% seines Sauerstoffs. Die dabei auftretende Chemolumineszenz hält monatelang an (166).

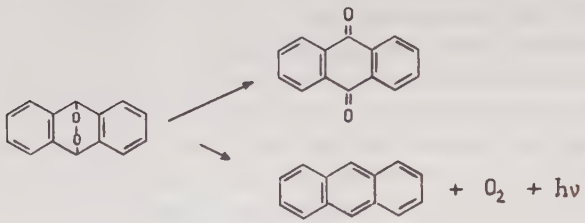


XXXIII



XXXIV

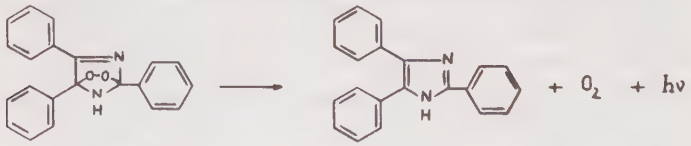
Neben der die Chemolumineszenz hervorrufenden Dissoziation in die Ausgangsprodukte findet man häufig eine nicht von Lumineszenz begleitete Konkurrenzreaktion, die zur Bildung stabiler Oxydationsprodukte führt. Beim Anthracenperoxid hat diese Konkurrenzreaktion sogar den Vorrang (166).



4.92 Die Chemolumineszenzreaktion des Lophins und ihre Aktivierungsenergie

4.921 Sauerstoff

Der Lophinchemolumineszenz liegt nach Ansicht des Verfassers eine analoge Dissoziation des Peroxids XXXV zugrunde, einer Verbindung, die sich auch als Azaozonid bezeichnen läßt.

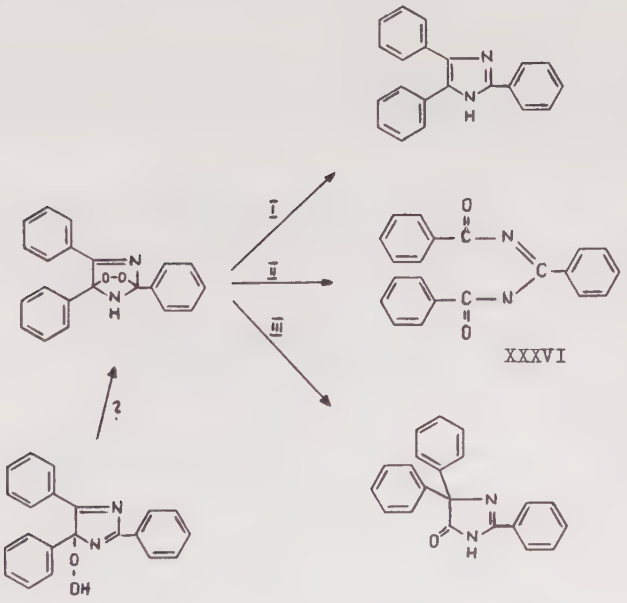


XXXV

Die Anwesenheit von Alkali ist nicht unbedingt nötig, man braucht dann jedoch höhere Temperaturen, um das Leuchten zu erzeugen (7). Ist Alkali zugegen, dann tritt der Leuchtvorgang auch schon bei Zimmertemperatur auf. Man muß also annehmen, daß das Alkali die Aktivierungsenergie des Peroxidzerfalls herabsetzt.

Die stärkste Stütze für die Richtigkeit des angenommenen Reaktionsverlaufes bilden die Ergebnisse von DUFRAISSE und Mitarbeitern (211, 225), die das Lophinperoxid (XXXV)- wenn auch in sehr geringer Menge - auf photochemischem Wege darstellen und seine Eigenschaften untersuchen konnten. Danach ist das Lophinperoxid in festem Zustand bis 170°C stabil, weniger stabil in Lösung und außerordentlich empfindlich gegen Alkali. Drei nebeneinander ablaufende Zersetzungsreaktionen wurden gefunden:

1. die Dissoziation in die Ausgangsprodukte - Lophin und Sauerstoff;
2. die Bildung von N.N'-Dibenzoylbenzamidin (XXXVI)
3. die Bildung von 2.4.4-Triphenyl-imidazolin-on-5 (XXXVII), letzteres ist identisch mit der bis vor kurzem fälschlich als Desylidenbenzamidin (XXVIII,S.42) bezeichneten Verbindung.

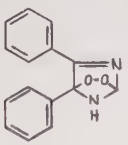


XXXVI

XXXVII

Die Verbindungen XXXVI und XXXVII sind stabile Oxydationsprodukte. Ihrer Entstehung entspricht in der Acenreihe die Chinonbildung (s.S. 84).

Die Analogie zwischen den Eigenschaften des Lophinperoxids und denen der Acenperoxide liegt auf der Hand. Sie kommt ferner darin zum Ausdruck, daß Phenylreste an den entsprechenden C-Atomen erfahrungsgemäß die Fixierung der Sauerstoffbrücke verbessern. So wird verständlich, warum das 4.5-Diphenylimidazol (XXIX, S. 60) eine erheblich schwächere Chemolumineszenz zeigte als das Lophin. Vermutlich ist das entsprechende Peroxid (XXXVIII) weniger stabil als das Lophin-



XXXVIII

peroxid und deshalb in geringerer Menge in der Lösung vorhanden, da auf der einen Seite der Sauerstoffbrücke der stabilisierende Phenylrest fehlt.

Auch die eingangs zitierten Ergebnisse von MÜLLER (17)(s.4.21) werden im Lichte der vorstehenden Darlegungen zwanglos deutbar. MÜLLER konnte bei 80°C keine Chemolumineszenz beobachten, obwohl das Lophin oxydiert wurde, wie die Isolierung des "Desylidenbenzamidins" (=2.4.4-Triphenylimidazolin-on-5, XXXVII, S. 85) und einer geringen Menge Benzoesäure (Hydrolyseprodukt des N.N'-Dibenzoylbenzamidins, XXXVI, S. 95) beweisen. Das bedeutet nach unserem Schema, daß unter den angegebenen Reaktionsbedingungen bevorzugt die Reaktionen nach II und III (s.S. 85) abliefen.

Zur Bildung des Lophinperoxide ist Energie erforderlich (Photosynthese), sein Zerfall ist von der Ausstrahlung des gleichen Energiebetrags in Form sichtbaren Lichtes begleitet. Die

Vorstellung vom inversen Verhältnis zwischen Photosynthese und Chemolumineszenzreaktion wird durch diese Überlegungen völlig bestätigt.

Das Verhalten des Lophins bei der Oxydation wird also verständlich und steht mit den an Acenperoxiden gewonnenen Ergebnissen in Einklang, wenn man annimmt, daß die Dissoziation seines Peroxids

$$XO_2 \longrightarrow X + O_2 + h\nu \qquad (X = \text{Lophin})$$

die Lumineszenz hervorruft und nicht die Umlagerung zu stabilen Oxydationsprodukten.

Die photochemische Bildung des Lophinperoxids und sein Zerfall lassen sich durch folgendes Diagramm veranschaulichen (Abb. 26).

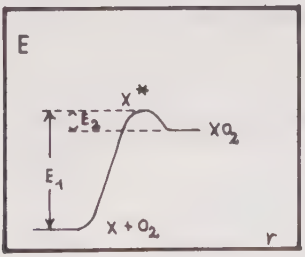


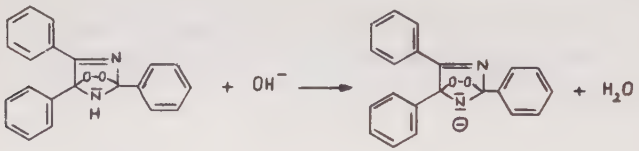
Abb. 26

Es bedeuten: E = Energieinhalt des reagierenden Systems
r = eine Reaktionskoordinate
E_1 = Anregungsenergie der Lophinmolekeln (Photosynthese)
E_2 = Aktivierungsenergie für den Peroxidzerfall

Durch Aufnahme des Energiebetrages E_1 bei der Bestrahlung gehen einige Lophinmolekeln in den angeregten Zustand (X^*) über. Bei deren nachfolgender Reaktion mit Sauerstoff wird ein geringer Energiebetrag (E_2) frei.

Die rückläufige Reaktion, die Dissoziation in die Ausgangsprodukte, kann nur nach Überwindung der Potentialbarriere E_2 stattfinden. E_2 ist die Aktivierungsenergie des Peroxidzerfalls.

Die Alkaliempfindlichkeit des Lophinperoxids stellt sich im Diagramm folgendermaßen dar (Abb. 27): durch Abdissoziieren des Protons im alkalischen Milieu gemäß



XXXV XXXVa

wird die Höhe der Potentialbarriere von E_2 auf E_3 herabgesetzt.

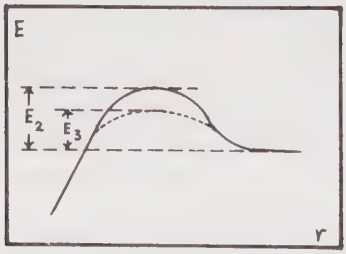


Abb. 27

E_2 = Aktivierungsenergie für den Zerfall des Lophinperoxids
E_3 = Aktivierungsenergie für den Zerfall des Lophinperoxidanions (XXXVa)

Die Aktivierungsenergie für den Zerfall des durch die Dissoziation (s.S. 88) entstehenden Peroxidanions XXXVa ist kleiner als für den Zerfall des Peroxids XXXV. Sie sinkt auf einen Betrag, der bei Zimmertemperatur vom umgebenden Lösungsmittel aufgebracht werden kann.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenzintensität (vgl. 4.4) wurde E_3 zu lo Kcal/Mol bestimmt. Diese Größe erhält jetzt durch das Diagramm ihre anschauliche Bedeutung. Die Aktivierungsenergie E_2 muß oberhalb von lo Kcal/Mol liegen, denn man braucht höhere Temperaturen, um den Leuchteffekt ohne Gegenwart von Alkali hervorzurufen (7).

$$E_3 = \text{lo Kcal/Mol} < E_2$$

Das diskutierte Reaktionsschema, das analog auch für die anderen untersuchten 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole gelten dürfte, vermag auch eine Beobachtung zu erklären, von der erst an dieser Stelle berichtet werden soll und die nicht näher untersucht wurde: lumineszierende alkalische Lophinlösungen zeigten nach kurzer Belichtung eine erhöhte Emission (Abb. 28).

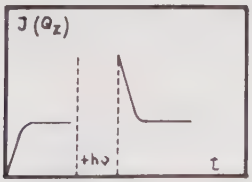


Abb. 28
Chemolumineszenzintensität nach Belichtung
System: Lophin - KOH - O_2/ Methanol

Diese Beobachtung ist so zu deuten, daß es durch die Bestrahlung des Reaktionsgefäßes zu einer Erhöhung der Peroxidkonzentration kam. Eine Photosynthese geringen Umfangs lief ab, wonach sich anschließend die "normale" Peroxidkonzentration wieder einstellte.

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß der diskutierte Reaktionsmechanismus auch die katalysierende Wirkung, die beispielsweise Hämin auf die Lophinchemolumineszenz ausübt, verständlich macht. Die erhöhte Lichtemission geht hier ebenfalls auf eine Erhöhung der Konzentration an Lophinperoxid zurück, die durch die sauerstoffübertragende Funktion des Hämins hervorgerufen wird.

4.922 Kaliumhexacyanoferrat(III)

Die mit Kaliumhexacyanoferrat(III) erzeugbare Chemolumineszenz scheint zu der allein durch Sauerstoff hervorgerufenen in enger Beziehung zu stehen. Hatten einerseits ihr völlig anderer Intensitäts-Zeitverlauf und die hohe Leuchtintensität einen anderen Mechanismus als bei der Chemolumineszenz mit Sauerstoff vermuten lassen, so waren doch andererseits die (visuell beobachtete) Übereinstimmung in der Lichtfarbe und die Unentbehrlichkeit molekularen Sauerstoffs bei beiden Vorgängen Anlaß, nach einer Verknüpfung zwischen beiden Prozessen zu suchen.

Wahrscheinlich besteht sie darin, daß beiden Emissionsprozessen der Zerfall eines Peroxids zugrunde liegt. Diese Annahme wird gestützt durch eine Arbeit über die Oxydation des Lophins mit Kaliumhexacyanoferrat(III)(215).

Die beiden Komponenten reagieren in alkalischer Lösung bei Rührung mit einem Sauerstoffstrom unter Bildung des Lophinradikals Ib (S. 50), dessen Konstitution auf Grund vielfältiger Untersuchungen (Analyse, Molekulargewichtsbestimmung, ESR, Verhalten gegenüber Reduktionsmitteln und Stickoxid) als völlig gesichert anzusehen ist.

Das Radikal ist stabil gegenüber molekularen Sauerstoff. Diese Tatsache schien ursprünglich mit unseren Beobachtungen schwer

in Einklang zu bringen. Einerseits ist der Sauerstoff zur Erzeugung der Chemolumineszenz unbedingt nötig, andererseits reagiert er aber nicht mit dem Oxydationsprodukt des Lophins. Z.B. wäre eine Radikalassoziation denkbar gewesen.

$$L\cdot + \cdot\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot \not\longrightarrow L\text{-}\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot \qquad (L\cdot = \text{Lophinradikal})$$

Da diese Radikalassoziation nicht stattfindet, kann man schließen, daß das Produkt $L\text{-}\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot$ nicht stabil ist.

Geht man nun davon aus, daß sich der Sauerstoff schon vor der Oxydation im Molekül befand (Peroxid), dann wird klar, daß das Oxydationsprodukt $L\text{-}\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot$ den Sauerstoff nicht mehr halten kann. Es zerfällt in Analogie zum Peroxidanion (XXXVa, s.S. 88) unter Aussendung von Licht.

$$L\text{-}\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot \longrightarrow L\cdot + O_2 + h\nu$$

Im E-r-Diagramm wäre die geringere Stabilität des Peroxidradikals $L\text{-}\underline{\underline{O}}\text{-}\underline{\underline{O}}\cdot$ durch einen Potentialwall darzustellen (E_4), dessen Höhe geringer ist als lo Kcal/Mol.

$$E_4 < E_3 = \text{lo Kcal/Mol} < E_2$$

Vielleicht ist die geringe Stabilität des Peroxidradikals einer der Gründe für die relativ hohe Chemolumineszenzintensität bei Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III). Da andere Oxydationsmittel jedoch schwächer wirken, muß man auch noch mit anderen Faktoren rechnen. Beispielsweise muß der Einfluß des Kaliumhexacyanoferrat(II)-Komplexes auf die Intensität untersucht werden, bevor weitere Schlüsse gezogen werden

Auch sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die Rolle des Alkalis völlig zu verstehen. Offensichtlich hat es in bis jetzt ungeklärter Weise Einfluß auf die Stabilität des Per-

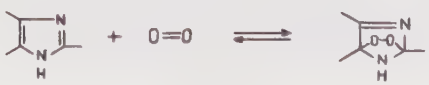
oxidradikals, denn die Zerfallsreaktion (s.S. 91) läuft in Abwesenheit von Alkali bei Zimmertemperatur nicht ab.

Dafür spricht auch eine Beobachtung von KAUTSKI und KAISER (148). Sie oxydierten Lophin in neutraler Lösung mit Calciumhypochlorit zu einem farbigen Radikal (wahrscheinlich identisch mit dem Peroxidradikal Ib (s.S. 5o) Durch nachfolgende Zugabe von Alkali konnten sie eine kurze Chemolumineszenz erzeugen.

Der interessante Zusammenhang zwischen der Alkalikonzentration und der Quantenausbeute (s. 4.52) wäre dann verständlich, wenn die Hydroxidionen oder deren Radikale bzw. Radikalionen ($\cdot OH$, $\cdot O^-$), mit deren Auftreten zu rechnen ist (166), zur verstärkten Bildung des für die eigentliche Chemolumineszenzreaktion notwendigen Peroxids führen würden. Noch liegt zu wenig experimentelles Material vor, um eine begründete Deutung vorzunehmen.

4.93 Zur Bildung des Lophinperoxids

Bisher wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß zur Chemolumineszenz fähige Lophinlösungen einen gewissen Prozentsatz Lophinperoxid enthalten. Seine Bildung ist unter dem Einfluß des Tageslichtes ohne weiteres verständlich. Sie stellt eine Art DIELS-ALDER-Synthese dar.



Die Ähnlichkeit dieser Peroxidbildungsreaktion mit der DIELS-ALDER-Synthese ist nicht nur formaler Art; auch die Reversibilität ist beiden Reaktionen gemeinsam.

Beim Spülen der Lösungen mit Stickstoff nämlich (s.S. 44) wurde die Leuchtintensität herabgesetzt. Durch Entfernen des gelösten Sauerstoffs vor der Zugabe der Alkalilauge (s.S. 48) wurde also das Gleichgewicht (s.Gl.S. 92) zur linken Seite verschoben; die Peroxidkonzenttration war herabgesetzt worden.

Die Leuchtintensität ließ sich durch nachfolgendes Einleiten von Luft wieder steigern, selbst ohne Belichtung der Lösung, d.h., die Peroxidkonzentration mußte wieder angestiegen sein. Die Bildung des Peroxids erfolgte also erstaunlicherweise auch im Dunkeln.

Diese Schlußfolgerung war übrigens auch dadurch nahegelegt worden, daß das Leuchten wochenlang mit nahezu konstanter Intensität anhielt (s.S. 4o). Die Zahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Peroxidmolekeln war also über einen längeren Zeitraum konstant. Demzufolge müssen sie in dem Maße nachgeliefert worden sein , in dem sie durch die Chemolumineszenzreaktion verbraucht wurden [+].

Auch von dieser Seite wird man daher zu der Annahme geführt, daß die Bildung des Lophinperoxids in geringem Umfang ohne Photoanregung möglich ist. Die Frage nach der Herkunft der für den Ablauf der Bildungsreaktion notwendigen Energie muß vorerst unbeantwortet bleiben.

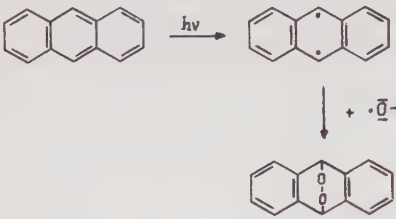
Vielleicht liegt ein ähnlicher Fall vor wie beim Tetralin, dessen Autoxydation, die als Photoreaktion durchführbar ist, auch ohne Anwendung von Sonnenlicht oder künstlichen Lichtquellen gelingt (226).

[+] Ein katalysierter Zerfall des Peroxids, bei dem die Leuchtintensität von der Konzentration des (unbekannten) Katalysators und nicht von der Peroxidkonzentration abhinge, ist nach den Darlegungen auf S. 89 (Abb.28) unwahrscheinlich.

4.94 Die Emission des Chemolumineszenzlichtes

Die schon erörterte inverse Beziehung zwischen Photosynthese und Chemolumineszenzreaktion ermöglicht auch nähere Aussagen über den Emissionsvorgang. Zur Diskussion sollen wieder die in der Acenreihe gewonnenen Ergebnisse herangezogen werden.

Man nimmt an, daß die Photooxydation von Acenen über Triplettdiradikale verläuft (227).



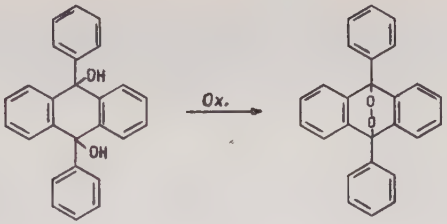
Zwar blieben alle Versuche, die Existenz dieser Diradikale durch magnetische Messungen nachzuweisen, erfolglos (228), doch konnten BORN und SCHÖNBERG (229) zeigen, daß diese Diradikale außerordentlich kurzlebig sind und ihre Konzentration so gering ist, daß sie sich dem magnetischen Nachweis entziehen. Mit Diphenylpikrylhydrazyl können sie jedoch nachgewiesen werden (229a).

Die Acen-Triplettdiradikale können entweder dimerisieren (227,230), das geschieht hauptsächlich in konzentrierten Lösungen, oder sie können mit Sauerstoff reagieren, der selbst ein Diradikal darstellt (231)(s.o.).

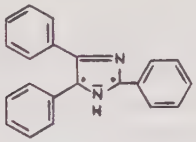
Die Umkehrung der Peroxidbildungsreaktion, das Herausbrechen der Sauerstoffbrücke führt also wahrscheinlich wieder zum Triplettdiradikal zurück, das unter Aussendung von Licht in den Grundzustand zurückkehrt (Chemolumineszenz). Dabei ist die Feststellung bemerkenswert, daß auch auf chemischem Wege, also beispielsweise durch Oxydation der Dihydroxylverbindung (XXXIX)

hergestellte transannulare Peroxide Chemolumineszenz zeigen (232).

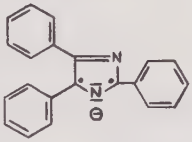
XXXIX



Überträgt man diese Ergebnisse auf das Lophinperoxid, dann sollten also Lophindiradikale (Tripletts)(XL) bzw. deren Anionen(XLI) die gesuchten, die Chemolumineszenzstrahlung aussendenden Moleküle sein.



XL



XLI

Da nun Übergänge aus dem Triplettzustand in den Grundzustand definitionsgemäß als Phosphoreszenz anzusehen sind, werden Untersuchungen der Phosphoreszenzspektren des Lophins, die der Verfasser aus apparativen Gründen nicht durchführen konnte, die Beantwortung dieser Frage ermöglichen.

Wie schon dargelegt (s.S. 73), ist allerdings wenig wahrscheinlich, daß es sich bei der Chemolumineszenz dieser Verbindungsklasse um Phosphoreszenzübergänge handelt.

Theoretisch besteht auch die Möglichkeit, daß der Sauerstoff die beim Peroxidzerfall freiwerdende Energie bekommt und nicht das Imidazolmolekül. Dann würde in allen Fällen der gleiche Strahler, nämlich der Sauerstoff auftreten.

$$O_2^* \longrightarrow O_2 + h\nu$$

Die Übereinstimmung der Chemolumineszenzspektren verschiedener Verbindungen (s.S. 71) wäre damit ohne weiteres verständlich.

Diese Hypothese, die weiterer Prüfung bedarf, erscheint dem Verfasser schon deshalb nicht abwegig, weil es gelungen ist, den Sauerstoff auf anderem Wege zur Emission eines kontinuierlichen Spektrums mit einem Maximum im "Grünen" zu veranlassen (233).

4.95 Bemerkungen zur "Radikaltheorie"

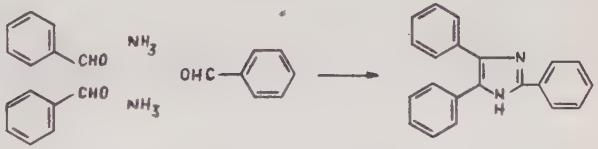
In den letzten Jahren hat die "Radikaltheorie" - Assoziation von Radikalen als Ursache der Chemolumineszenz - zunehmend Anhänger gefunden. So wird die Luminolchemolumineszenz von BREMER (142) als Folge der Assoziation von Luminolradikalen mit Perhydroxylradikalen ($\cdot OOH$) bzw. deren Anionen ($\cdot O_2^-$) angesehen (s.S. 29).

Aber selbst wenn der durch die entstehende N-O-Bindung freiwerdende Energiebetrag zur Erklärung der blaugrünen Luminolchemolumineszenz ausreichen sollte, erheben sich Bedenken gegen eine solche Formulierung der Reaktion deshalb, weil stickstoff- und sauerstoffhaltige Radikale im allgemeinen nicht assoziieren.

Damit soll nicht bestritten werden, daß solche sauerstoffhaltigen Radikale bei der Chemolumineszenz eine wichtige Rolle spielen können. Möglicherweise greifen sie in eine der eigentlichen Chemolumineszenzreaktion vorgelagerte chemische Reaktion ein.

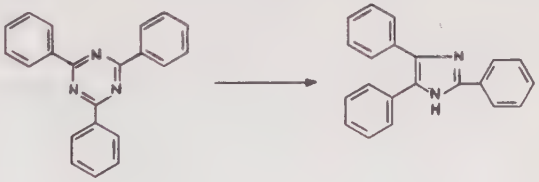
4.1o Die Darstellung der Imidazolderivate

Die Darstellung des Lophins erfolgte nach dem von RADZISZEWSKI (8) beschriebenen Verfahren durch Kondensation von Benzaldehyd mit Ammoniak in alkoholischer Lösung.

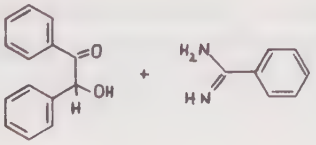


Ein verbessertes Verfahren arbeitet mit Benzil und Benzaldehyd im Molverhältnis 1:1 in Gegenwart von Ammoniak. Als Lösungsmittel dient hierbei ebenfalls Alkohol (234).

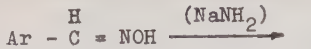
Die Reduktion von 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin, bei der unter Ammoniakabspaltung Lophin gebildet wird, wurde ebenfalls von RADZISZEWSKI (234) gefunden.



Inzwischen ist eine Anzahl weiterer Synthesen von 2.4.5-Triarylimidazolen bekannt geworden: die Umsetzung von Acyloinen mit Amidinen (235)



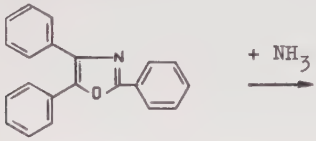
die Kondensation von Aldoximen mittels Natriumamid (236)



die Umsetzung von Diketonmonoximen mit aromatischen Aldehyden (237)

die Umsetzung von 1.2-Diketonen mit Aldehyden in Formamid (evt. unter Zusatz von Dimethylformamid) (238),

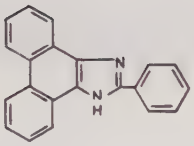
die Umwandlung von Oxazolen in Imidazole mittels Formamid oder Ammoniak (239)



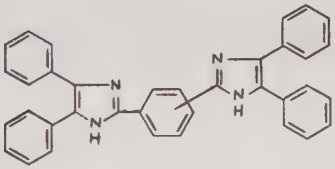
Für unsere Zwecke gut brauchbar erwies sich wegen ihrer bequemen Durchführbarkeit und wegen der guten Ausbeuten eine Synthese, die von DAVIDSON und Mitarbeitern beschrieben wurde (24o). Die Autoren fanden, daß sich der Ringschluß (Benzil + Benzaldehyd + Ammoniak) schneller durchführen läßt als nach der Methode von RADZISZEWSKI, wenn man in Eisessig als Lösungsmittel arbeitet, das Ammoniak also in Form von Ammoniumacetat einsetzt. Nach 1-2stündigem Kochen ist der Ringschluß erfolgt.

Dieses Verfahren eignete sich auch zur Darstellung der im Rahmen vorliegenden Arbeit benötigten 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole. Wie sich zeigte, ließen sich auch Phenanthro-[9.1o-d] imidazole (XLII)(Phenanthrenchinon an Stelle von

Benzil) und Bis-(4.5-diphenylimidazolyl-2)benzole (XLIII) (aus Benzil und aromatischen Dialdehyden) auf diese Weise herstellen.



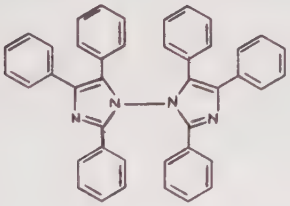
XLII



XLIII

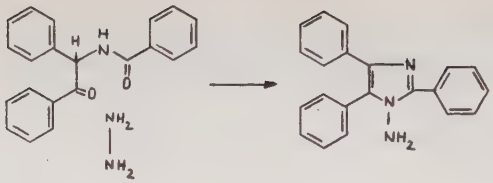
Die Ausbeuten lagen zwischen 3o und 85% und sind bei Verwendung absoluten Eisessigs und völlig trockenen Ammoniumacetats wahrscheinlich noch zu steigern (19).

In der Absicht, das 1.1'-Bis-(2.4.5-triphenylimidazolyl) (XLIIII) zu synthetisieren, wurde Benzoldesylamin (N-Desylbenzamid)(XLV) mit Hydrazinhydrat in Eisessig umgesetzt.



XLVIV

Doch entstand bei dieser Reaktion das 1-Amino-2.4.5-triphenylimidazol (N-Aminolophin)(XLVI). Die Kondensation erfolgte also nur an einer Aminogruppe des Hydrazins, wie Molekulargewichtsbestimmung (RAST) und IR-Spektrum bewiesen.

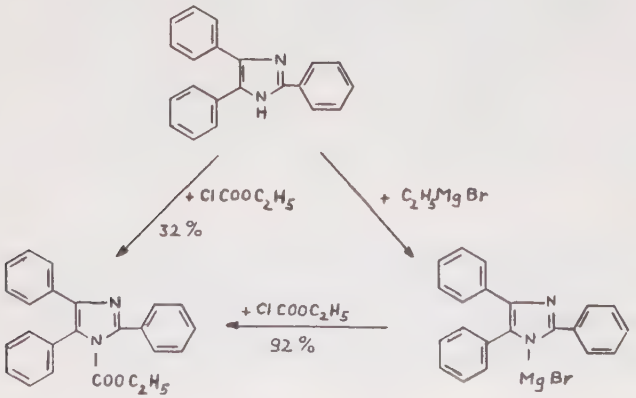


XLV XLVI

Das N-Aminolophin(XLVI) ist in Methanol praktisch unlöslich und wurde deshalb zu Chemolumineszenzuntersuchungen nicht herangezogen.

Die saure Natur des an einem Ringstickstoff des Lophins befindlichen Wasserstoffs gab sich bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid durch Äthanentwicklung zu erkennen.

Das entstandene Reaktionsprodukt ließ sich mit Chlorameisensäureäthylester zum 1-Carbäthoxy-2.4.5-triphenylimidazol (N-Carbäthoxylophin)(XLVII) umsetzen. Letzteres entstand auch bei der Umsetzung von Chlorameisensäureäthylester mit Lophin, allerdings in erheblich geringerer Ausbeute als im ersten Falle.



XLVII

Der Umweg über die Grignardverbindung bietet also die Möglichkeit, 2.4.5-Triarylimidazole mit hoher Ausbeute zu acylieren. Man wird ihn vorzugsweise dann wählen, wenn kostbare Ausgangsprodukte umgesetzt werden sollen.

Die Verseifung des N-Carbäthoxylophins (XLVII) mit alkoholischer Kalilauge ergab nach dem Ansäuern der Lösung infolge Decarboxylierung der entstandenen N-Carbonsäure wieder Lophin.

Wenn der Wasserstoff am Ringstickstoff des Imidazolkerns auch schwach saure Eigenschaften besitzt, so verhält sich das Lophin gegenüber starken Säuren doch wie eine Base. Bei der Umsetzung einer acetonischen Lophinlösung mit konzentrierter Schwefelsäure fiel nach wenigen Minuten das schwerlösliche (saure) Lophinsulfat vom Schmelzpunkt 270°C aus +).

Alle neu dargestellten Imidazolderivate sind farblose oder schwach gelbliche Verbindungen, die in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich und in polaren Lösungsmitteln mäßig löslich sind. Mit Ausnahme der 1-substituierten Derivate haben sie alle relativ hohe Schmelzpunkte, in einem Fall wurde der für organische Verbindungen ungewöhnlich hohe Wert von 405°C gemessen. Sowohl die geringe Löslichkeit, als auch die hohen Schmelzpunkte sind vermutlich eine Folge der durch die Wasserstoffbrücken bedingten Assoziation. Die tetrasubstituierten Imidazolderivate nämlich, die keine Wasserstoffbrükken bilden und nachweisbar nicht assoziiert sind (s. 4.83), sind besser löslich und haben durchweg niedrigere Schmelzpunkte.

+) NOVA und Mitarbeiter (241) geben für das Lophinsulfat einen Schmelzpunkt von 108-110°C an.

Die Durchführung der C-H-Analysen bereitete z.T. erhebliche Schwierigkeiten. Die in üblicher Weise vorgenommenen Parallelbestimmungen ergaben häufig Kohlenstoffwerte, die stark differierten. Durch Uberschichten des Verbrennungsgutes mit Vinosit B (Verbrennungskatalysator) wurden zufriedenstellende Werte erhalten. In einigen Fällen ergab die Analyse der Pikrate brauchbare Kohlenstoffwerte.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit, die mit einem gedrängten Überblick über die die Chemolumineszenz betreffende Literatur beginnt und auch kurz auf die interessanten Anwendungsmöglichkeiten des Leuchtphänomens eingeht, hatte zur Aufgabe, die Chemolumineszenz des Lophins (2.4.5-Triphenylimidazol) und strukturell ähnlicher Verbindungen zu untersuchen.

Zunächst wurde der zeitliche Verlauf der Chemolumineszenzintensität untersucht. Die "spontane" Chemolumineszenz (Sauerstoff) ist sehr schwach und hält wochenlang an. Bei Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III) als Oxydationsmittel ist das Leuchten relativ hell, jedoch nur von kurzer Dauer. Die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff ist bei beiden Vorgängen unerläßlich.

Auf Grund der Meßergebnisse wurde es notwendig, den Begriff der Chemolumineszenzintensität bzw. der Quantenausbeute genauer zu definieren als es bisher der Fall war. Drei Größen (Q_z, Q_i und Q_r), die zur Charakterisierung von Chemolumineszenzvorgängen dienen können, wurden zur allgemeinen Verwendung vorgeschlagen.

Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der "spontanen" Chemolumineszenz (Lophin-KOH-O_2/Methanol) ergab einen streng linearen Zusammenhang zwischen der Lophin- und Alkalikonzentration einerseits und der Intensität (Q_z) andererseits.

Die Leuchtintensität (Q_i, Lichtsumme) des Systems Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol ist von der Oxydationsmittel- und Alkalikonzentration stark, von der Lophinkonzentration hingegen kaum abhängig. Lediglich auf die Maximalintensität hat letztere Einfluß.

Einige bisher unbekannte Imidazolderivate wurden synthetisiert. Daran wurden vergleichende Intensitätsmessungen vorgenommen und der Einfluß verschiedener Substituenten auf das Chemolumineszenzverhalten studiert.

Ein von BOWEN zu Fluoreszenzmessungen benutztes Verfahren der heterochromatischen Photometrie wurde hierbei erstmalig zur Durchführung solcher Intensitätsmessungen angewandt. Die Herstellung eines für diese Zwecke geeigneten "integrierenden Schirmes" wurde beschrieben.

Intensitätsmessungen ohne diesen Schirm, die im Vergleich dazu durchgeführt wurden, boten bei Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers mit einer im fraglichen Frequenzbereich steil abfallenden Empfindlichkeitscharakteristik die Möglichkeit, Aussagen über die Chemolumineszenzspektren zu machen. Es wurde festgestellt, daß sich die Lagen der Chemolumineszenzmaxima der 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole allenfalls geringfügig unterscheiden.

Durch UV-, IR- und fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen wurde nachgewiesen, daß die 2.4.5-Triarylimidazole im festen Zustand Assoziate bilden (Wasserstoffbrücken), jedoch in stark verdünnten Lösungen als Einzelmoleküle vorliegen, deren Wasserstoffe am Ringatom 1 im alkalischen Milieu abdissozieren.

Der Reaktionsmechanismus der Lophinchemolumineszenz wurde ausführlich diskutiert. Aus dem vorgelegten Tatsachenmaterial wurde geschlossen, daß die den Leuchteffekt hervorrufende chemische Reaktion beim Lophin - in Analogie zum Verhalten der Acenperoxide - im Zerfall des transannularen Lophinperoxidanions besteht. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt ca. 10 Kcal/Mol, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Chemolumineszenzintensität (Q_z) errechnet wurde.

Bei Verwendung von Kaliumhexacyanoferrat(III) besteht die Chemolumineszenzreaktion wahrscheinlich im Zerfall des Lophinperoxidradikals.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Die Messungen

5.11 Apparatur (s.S. 65)

Photozelle: Sekundärelektronenvervielfacher mit Frontkathode, Typ M 12 FS 35 (Zeiss Jena);
Hochspannungsgenerator: 8oo - 2ooo V (Zeiss Jena);
Galvanometer: Modell Brieselang, Innenwiderstand 1o7oΩ, dazu ein Photoregistrieraufsatz mit elektrischem Antrieb, 1 Umdr./24 Min.;
Filter: OG 3 (Schott u. Gen.)
Integrierender Schirm: Rhodamin B in Plexiglas.

Die Herstellung des "integrierenden Schirmes"

Durch leichtes Erwärmen von 6.3 g Piacryl 3H-Flüssigkeit [+)] mit etwa 1o mg chromatographisch reinem Rhodamin B wurde eine gesättigte Lösung des Farbstoffs hergestellt. Die abgekühlte blauviolette Lösung wurde filtriert und in einem Becherglas von 4.5 cm Durchmesser mit 1.5 g Piacryl 3H-Pulver [+)] verrührt. Das Rühren wurde einige Minuten fortgesetzt, um die festen Teilchen am Sedimentieren zu hindern, wobei darauf zu achten war, daß keine Luft untergerührt wurde (Blasenbildung). Nachdem der Brei eine gewisse Zähigkeit aufwies, wurde das Becherglas auf den Kopf gestellt.

Nach etwa 1 Std. erwärmte sich die Masse merklich und begann zu fluoreszieren. Am nächsten Tag war das Polymerisat völlig erhärtet. Es wurde aus dem Becherglas herausgeschlagen und daraus durch mechanische Bearbeitung eine glasklare orange fluoreszierende Scheibe angefertigt.

[+)] Handelspräparat: Piacryl 3H-transparent (Stickstoffwerk Piesteritz)

5.12 Die Durchführung der Chemolumineszenzversuche

Zur Messung der Chemolumineszenzintensität wurde jeweils eine bestimmte Menge Lophinlösung bekannter Konzentration in die vor der Photokathode stehende Küvette (Fassungsvermögen ca. 1oo ml) eingelassen und dann mit Hilfe einer Bürette eine abgemessene Menge Alkalilauge bekannter Konzentration hinzugegeben.

Bei den Versuchen mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und mit Wasserstoffperoxid befanden sich Lophinlösung und Kalilauge zusammen in der Küvette. Die Oxydationsmittellösung wurde mittels der Bürette eingelassen.

Als Lösungsmittel diente Methanol p.a.

Die gesamte Meßanordnung war in einer Dunkelkammer untergebracht.

Zeitlicher Verlauf der Intensität

1. System Lophin-KOH-O_2/Methanol (Abb. 4, S.4o)
   3o ml Lophinlösung (o.o2 m) + 3o ml KOH (o.2 m)

2. System Lophin-KOH-O_2/Methanol
   Spülung mit Reinstickstoff (Abb. 5, S. 44)
   3o ml Lophinlösung (o.o1 m) + 3o ml KOH (1.8 m)

3. System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol (Abb. 6, S. 45)
   15 ml Lophinlösung (o.o1 m)
   3o ml KOH (1.8 m) + 15 ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung (gesättigt)

4. System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol
   Einfluß der Mischgeschwindigkeit (Abb. 7, S. 47)
   3o ml Lophinlösung (o.o1 m)
   3o ml KOH (1 m) + 3o ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung (gesättigt)

5. System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol
   Spülung mit Reinstickstoff (Abb. 8, S. 48)
   Konzentration siehe bei 4.
   Vor dem Zusammengeben wurde 1o Min. lang Reinstickstoff durch die Lösungen hindurchgeleitet.

6. System Lophin-KOH-H_2O_2-O_2/Methanol (Abb. 9, S. 51)
   3o ml Lophinlösung (o.o1 m)
   3o ml KOH (1.8 m) + o.o31 ml Perhydrol

Temperaturabhängigkeit der Intensität

System Lophin-KOH-O_2/Methanol (Abb. 1o, S. 53)
3o ml o.o1 m Lophinlösung und 3o ml 1 m KOH, die beide auf 1o°C abgekühlt worden waren, wurden in die Küvette gegeben und ein Thermometer und eine kleine Glasschlange hineingehängt. Letztere wurde an einen Thermostaten angeschlossen, der mit 1o°C warmem Wasser gefüllt war. Durch langsames Anheizen des Thermostaten wurde die Temperatur der lumineszierenden Lösung allmählich gesteigert und in Abständen von 1°C der Galvanometerausschlag abgelesen.

Konzentrationsabhängigkeit der Intensität

System Lophin-KOH-O_2/Methanol
$I = f(c_{Lophin})$ (Abb. 12, S. 56)

Kurve I: c_{KOH} = o.46 Mol/l
1. 3o ml Lophinlösung (o.oo5 m) + 3o ml KOH (o.92 m)
2. " " " (o.o1 m) + " " " (")
3. " " " (o.o2 m) + " " " (")

Kurve II: c_{KOH} = o.9 Mol/l
1. 3o ml Lophinlösung (o.oo5 m) + 3o ml KOH (1.8 m)
2. " " " (o.o1 m) + " " " (")
3. " " " (o.o2 m) + " " " (")

System 2-(p-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol-KOH-O_2/Methanol
$I = f(c_{Imidazolderivat})$ (Abb. 13, S. 56)

c_{KOH} = o.85 Mol/l
1. 3o ml Imidazolderivatlösg. (o.oo32 m) + 3o ml KOH (1.7 m)
2. " " " (o.o1 m) + " " " (")
3. " " " (o.o2 m) + " " " (")

System Lophin-KOH-O_2/Methanol
$I = f(c_{KOH})$ (Abb. 14, S. 57)

Kurve I: c_{Lophin} = o.oo5 Mol/l
1. 3o ml Lophinlösung (o.o1 m) + 3o ml KOH (o.45 m)
2. " " " (") + " " " (o.92 m)
3. " " " (") + " " " (1.82 m)

Kurve II: c_{Lophin} = o.o1 Mol/l
1. 3o ml Lophinlösung (o.o2 m) + 3o ml KOH (o.1 m)
2. " " " (") + " " " (o.25 m)
3. " " " (") + " " " (o.5 m)
4. " " " (") + " " " (o.9 m)
5. " " " (") + " " " (1.8 m)

System Lophin-KOH-$K_3[Fe(CN)_6]$-O_2/Methanol
$I = f(c_{Lophin})$ (Abb. 15, S. 52)

c_{KOH} = o.12 Mol/l
1. 15 ml Lophinlösung (o.oo5 m)
2. " " " (o.o1 m) + 15 ml KOH (o.48 m)
3. " " " (o.o2 m) + 3o ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösg. ($5x10^{-4}$ m)

$I = f(c_{KOH})$ (Abb. 16, S. 58)
c_{Lophin} = o.oo5 Mol/l
1. 15 ml Lophinlösung (o.o2 m) + 15 ml KOH (o.92 m) + 3o ml $K_3[Fe(CN)_6]$-Lösung ($5x10^{-4}$ m)

2. 15 ml Lophinlösung (o.o2 m) + 15 ml KOH (1.8 m) + 3o ml K_3 Fe(CN)$_6$ -Lösung ($5x1o^{-4}$ m)

Vergleichende Intensitätsmessungen an 2-Aryl-4.5-diphenyl-imidazolen (Tab. 1, S. 62)

Zu 3o ml Imidazolderivatlösung der angegebenen Konzentration (s.u.) wurden jeweils 3o ml KOH (1.68 m) hinzugegeben. R bezeichnet den Arylrest in 2-Stellung des Imidazolderivates.

R	Konzentration $x1o^{-3}$ Mol/l
Phenyl	2o
p-Tolyl	2o
m-Tolyl	o.5
o-Tolyl	5
p-Biphenylyl	4
m-Biphenylyl	o.5
o-Biphenylyl	2o
1'-Naphthyl	5
2'-Naphthyl	2.5
9'-Anthracenyl	2o
9'-Phenanthryl	2

1.3-Bis-(4:5'-diphenylyl-2')benzol: $5x1o^{-3}$ Mol/l

5.2 Präparative Vorschriften

5.21 2-Aryl-4.5-diphenylimidazole

I. 2-(p-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol

2.1 g (1/1oo Mol) Benzil, 1.2 (1/1oo Mol) p-Tolylaldehyd (242) und 6 g Ammoniumacetat wurden in 5o ml Eisessig gelöst. Die Lösung wurde im Metallbad 1 Std. am Rückfluß gekocht und nach dem Abkühlen unter Rühren in ca. 5oo ml Wasser eingegossen. Nach dem Neutralisieren mit wäßrigem Ammoniak wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mehrmals mit warmem Wasser gewaschen und - gegebenenfalls unter Verwendung von Aktivkohle - aus Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute: 1.8 g (57% d. Th.); Schmp. 223-6°C +).
Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren: 226-7°C.

$C_{22}H_{18}N_2$ (31o.38)

ber.	C	85.13	H	5. 85	N 9.o3
gef.	C	85.33	H	5.55	N 9.o4

In der gleichen Weise wurden die folgenden Imidazolderivate dargestellt.

II. 2-(m-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol
Aus 2.1 g Benzil und 1.2 g (= 1.18 ml) m-Tolylaldehyd (243).
Ausbeute: 1.2 g (39% d. Th.); Schmp. 288-9o°C (Äthanol)
Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren: 295-6°C.

$C_{22}H_{18}N_2$ (31o.38)

ber.	C	85.13	H	5.85	N 9.o3
gef.	C	85.71	H	5.56	N 9.o8

+) Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, im Kupferblock bestimmt.

Pikrat

$C_{28}H_{21}N_5O_7$ (539.49)

ber.	C	62.33	H	3.92	N 12.98
gef.	C	62.41	H	3.88	N 13.36

III. 2-(o-Tolyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und ;.2 g (= 1.16 ml) o-Tolylaldehyd (244). Ausbeute: 2.4 g (76% d. Th.); Schmp. 243.5-5°C (Äthanol). Schmp. nach wiederholtem Umkristallisieren: 246-7°C.

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.38)

ber.	C	85.13	H	5.85	N 9.03
gef.	C	85.25	H	5.72	N 8.90

IV. 2-(p-Biphenylyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 1.82 g p-Phenylbenzaldehyd (245). Ausbeute: 2.55 g (48% d. Th.); Schmp. 215-8°C (Äthanol). Bei weiterem Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 220-1.5°C.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372.45)

ber.	C	87.06	H	5.41	N 7.52
gef.	C	87.07	H	5.38	N 7.40

V. 2-(m-Biphenylyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 1.82 g m-Phenylbenzaldehyd (246). Ausbeute: 1.1 g (30% d. Th.); Schmp. 251°C (Äthanol). Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren: 252°C.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372.45)

ber.	C	87.06	H	5.41	N 7.52
gef.	C	87.16	H	5.24	N 7.67

VI. 2-(o-Biphenylyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 21 g Benzil und 1.82 g o-Phenylbenzaldehyd (247).
Ausbeute: 3.1 g (85% d. Th.); Schmp. 202-4°C (Aceton/Wasser).
Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren: 208-9°C.

$C_{27}H_{20}N_2$ (372.45) ber. N 7.52 gef. N 7.67

VII. 2-(1'-Naphthyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 1.56 g (= 1.36 ml) 1-(α-) Naphthaldehyd (248)
Ausbeute: 1.35 g (39%d.Th.); Schmp. 269-71.5°C (Benzol).
Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren: 274-5°C.

$C_{25}H_{18}N_2$ (346.41)

ber.	C	86.67	H	5.24	N 8.09
gef.	C	86.88	H	5.36	N 7.85

VIII. 2-(2'-Naphthyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 1.56 g 2-(β-) Naphthaldehyd (248).
Ausbeute: 1.7 g (49% d. Th.); Schmp. 268-9°C (Äthanol).
Nach 2maligem Umkristallisieren war der Schmp. auf 269-70°C gestiegen.

$C_{25}H_{18}N_2$ (346.41) ber. N 8.09 gef. N 7.98

IX. 2-(9'-Anthracenyl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 2.06 g 9-Anthracenaldehyd (249).
Ausbeute: 3 g (76% d. Th.); Schmp. 228-9°C (Äthanol).
Schmp. nach 3maligem Umkristallisieren: 229-30°C.

$C_{29}H_{20}N_2$ (396.47)

ber.	C	87.85	H	5.08	N 7.07
gef.	C	88.01	H	5.32	N 7.15

X. 2-(9'-Phenanthryl)-4.5-diphenylimidazol

Aus 2.1 g Benzil und 2.06 g 9-Phenanthrenaldehyd (25o). Ausbeute: 2.6 g (66% d. Th.). Das gelbliche Produkt vom Schmp. 249-54°C konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Beim Abkühlen heißer Lösungen (Pyridin,Alkohol) schied es sich als Gallerte aus. Deshalb wurde es mehrmals umgefällt. Als Lösungsmittel diente ein Gemisch aus Pyridin und Alkohol. Die Ausfällung wurde mit Wasser vorgenommen. Der Schmp. stieg dabei auf 255-7°C.

$C_{29}H_{20}N_2$ (396.47) ber. N 7.07 gef. N 7.54

XI. 1.4-Bis-(4'.5'-diphenylimidazolyl-2')benzol

Aus 2.1 g Benzil und o.67 g Terephthaldialdehyd (251). Ausbeute: 1.8 g (7o% d. Th.); Schmp. 4o5-6°C u. Zers.(Pyridin).

$C_{36}H_{26}N_4$ (514.6o)

ber.	C	84.o2	H	5.o9	N 1o.89
gef.	C	83.66	H	4.83	N 11.18

XII. 1.3-Bis-(4'.5'-diphenylimidazolyl-2')benzol

Aus 2.1 g Benzil und o.67 g Isophthaldialdehyd (252). Ausbeute: 1.35 g (59% d. Th.) Das Produkt schmolz auch nach 4maligem Umkristallisieren aus wäßrigem Äthanol unscharf zwischen 185 und 2o5°C.

$C_{36}H_{26}N_4$ (514.6o)

ber.	C	84.o2	H	5.o9	N 1o.89
gef.	C	84.33	H	5.47	N 1o.86

5.22 2-Aryl-phenanthro [9.1o-d] imidazole

I. 2-(o-Tolyl)-phenanthro[9.1o-d] imidazol

Aus 2.1 g Phenanthrenchinon und 1.2 g (= 1.16 ml) o-Tolylaldehyd (245).
Ausbeute: 2.o g (65% d. Th.); Schmp. 236-9°C (Äthanol).
Schmp. der analysenreinen Substanz: 246 -7.5°C.

$C_{22}H_{16}N_2$ (3o8.36) ber. N 9.o9 gef. N 9.16

II. 2-(p-Biphenylyl)-phenanthro[9.1o-d] imidazol

Aus 2.1 g Phenanthrenchinon und 1.82 g p-Phenylbenzaldehyd (245).
Ausbeute: 2.5 g (68% d. Th.); Schmp. 255-6°C (Äthanol).
Schmp. nach mehrmaligem Umkristallisieren: 258-9°C.

$C_{27}H_{18}N_2$ (37o.43) ber. N 7.56 gef. N 7.19

Pikrat
Schmp. 276-7°C u. Zers. (Äthanol oder Aceton)

$C_{33}H_{21}N_5O_7$ (599.54) ber. N 11.68 gef. N 11.39

III. 2-(9'-Anthracenyl)-phenanthro[9.1o-d] imidazol

Aus 2.1 g Phenanthrenchinon und 2.18 g 9-Anthracenaldehyd (249).
Ausbeute: 1.9 g (48% d. Th.); Schmp. 295-8°C (Pyridin oder Äthanol)

$C_{29}H_{18}N_2$ (394.45) ber. N 7.1o gef. N 6.89

Pikrat
Beim Zusammengeben warmer alkoholischer Lösungen des Imidazolderivates und der Pikrinsäure fiel das Pikrat in goldgelben Blättchen aus. Es war nach 2maligem Auskochen mit Äthanol analysenrein. Schmp. 3o5°C u. Zers.

$C_{35}H_{21}N_5O_7$ (623.56)

ber.	C	67.41	H	3.39	N 11.23
gef.	C	67.36	H	3.43	N 11.13

5.23 1-Substituierte 2.4.5-Triphenylimidazole

I. 1-Amino-2.4.5-triphenylimidazol

1.58 g N-Desylbenzamid (Benzoyldesylamin) und 2 g Hydrazinhydrat wurden in 3o ml Eisessig gelöst und 1 Std. am Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie bei 5.21, I beschrieben.
Ausbeute: o.8 g (51% d. Th.); Schmp. 235°C (Pyridin).
Nach 3maligem Umkristallisieren lag der Schmp. bei 238-8.5°C.

$C_{21}H_{17}N_3$ (311.37)

ber.	C	81.oo	H	5.5o	N 13.5o
gef.	C	81.27	H	5.39	N 13.51

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergab einen Mittelwert von 29o.

II. 1-Carbäthoxy-2.4.5-triphenylimidazol

a) 2 g 2.4.5-Triphenylimidazol (Lophin) wurden in 25 ml Chlorameisensäureäthylester gelöst und 1 1/2 Std. am Rückfluß erhitzt. Die nach dem Abkühlen aufgetretene Trübung wurde abfiltriert und das Filtrat mit ca. 5o ml abs. Benzol versetzt. Die dadurch entstandene Fällung (Lophinhydrochlorid) wurde ebenfalls abgesaugt, das Filtrat auf dem Wasserbad auf etwa 3 ml eingeengt und dann 1o ml abs. Äther hinzugegeben. Über Nacht fielen weiße Kristalle vom Schmp. 135-7°C (H_2SO_4) aus.
Ausbeute: o.8 g (32% d.Th., bezogen auf Lophin).

$C_{24}H_{20}N_2O_2$ (368.42)

ber.	C	78.24	H	5.47	N	7.6o
gef.	C	78.33	H	5.77	N	7.83

Eine Probe dieser Substanz lieferte bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge Lophin. Schmp. und Misch-Schmp.274°C.

b) Eine Lösung von 1.3 g Äthylmagnesiumbromid in 2o ml Tetrahydrofuran (Gehalt an Grignardreagens wurde durch Titration ermittelt) wurde mit einer Lösung von 2.96 g Lophin in 75 ml abs. Tetrahydrofuran im N_2-Strom unter Rühren umgesetzt. Unter leichter Erwärmung entwickelten sich ca. loo ml Äthan. Dann wurden lo ml Chlorameisensäureäthylester hinzugegeben, ca. 25 ml Lösungsmittel abdestilliert und die Flüssigkeit, deren Siedepunkt jetzt zwischen 7o und 75°C lag 2 1/2 Std. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene weiße Niederschlag abfiltriert und 15o ml abs. Äther zum Filtrat hinzugegeben. Die über Nacht entstandene Fällung schmolz bei 135-7°C (aus Äthanol umkristallisiert). Der Misch-Schmp. mit der unter a) beschriebenen Substanz zeigte keine Depression.
Ausbeute: 3.4 g (92% d.Th.)

Lophinsulfat

Einige Milliliter einer acetonischen Lösung von Lophin wurden mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure versetzt. Nach einiger Zeit fielen farblose Kristalle vom Schmp. 27o-3°C aus.

$C_{21}H_{18}N_2O_4S$ (394.43)

ber.	C	63.94	H	4.6o	N	7.1o	S	8.13
gef.	C	63.74	H	4.87	N	7.o6	S	8.1o

Literaturverzeichnis

1. E. WIEDEMANN, Nnn. Physik 37, 177 (1889)
2. E. N. A. HARVEY, History of Luminescence Philadelphia (1957)
3. E. H. WHITE und Mitarb., J. Amer.chem. Soc. 83, 2402 (1961)
4. A. SCHÖNEBERG, Präparative organische Photochemie Springer-Verlag (1958)
5. D. S. BERSIS, Z. physik. Chem. (Frankfurt/Main) 26, 359 (1960)
6. E. BECQUEREL, La lumiere et ses effets I, 48 (1868)
7. M. TRAUTZ, Z. physik. Chem. 53, 1 (1905)
8. B. RADZISZEWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 10, 70 (1877)
9. " , " " " " 10, 321 (1877)
10. " , Liebigs Ann. Chem. 203, 305 (1880)
11. I. VILLE, E. DEURIEN, C. R. 156, 2021 (1913)
12. K. GLEU, U. PFANNSTIEL, J. prakt. Chem. 146, 137 (1936)
13. E. W. COTTMAN, Proc. Indian Acad. Sci. 49, 115 (1940)
14. A. P. POSPELOW und Mitarb., J. russ. phys. chem. Ges. 61, 631 (1929)
15. A. H. COOK, D. G. JONES, J. Chem. Soc. (London) 1941, 178
16. E. W. COTTMAN und Mitarb., Proc. Indian Acad. Sci. 47, 124 (1938)
17. G. MÜLLER, Diplomarbeit Humboldt-Univ. Berlin (1958)
18. A. NOVELLI, J. C. SCHAGLINO, Chem. Abstr. 1944 (2957)
19. G. DREFAHL, H. HERMA, Chem. Ber. 93, 486 (1960)
20. E. WEDEKIND, Physik. Z. 7, 805 (1906)
21. A. HECZKO, Chemiker-Ztg. 35, 199 (1911)
22. J. SCHMIDLIN, Ber. dtsch. chem Ges. 45, 3172 (1912)
23. S. MÖLLER, Arch. Pharm. Chem. 21, 449,466 (1914)
24. J. LIFSCHITZ, Chem. Zbl. 1919, III, 4
25. J. LIFSCHITZ, O. E. KALBERER, Z. physik. Chem. 102, 393 (1922)
26. W. V. EVANS, R. T. DUFFORD, J. Amer. chem. Soc. 45, 278 (1923)

27. R. T. DUFFORD und Mitarb., J. Amer chem. Soc. 45, 2058 (1923)
28. R. T. DUFFORD und Mitarb., J. Amer chem. Soc. 47, 95 (1925)
29. W. V. EVANS, E. M. DIEPENHORST, J. Amer. chem. Soc. 48, 715 (1926)
3o. R. T. DUFFORD und Mitarb., J. opt. Soc. America 9, 4o5 (1924)
31. C. D. THOMAS, R. T. DUFFORD, J. opt. Soc. America 23, 251 (1933)
32. W. E. BACHMANN, J. Amer. chem. Soc. 56, 1363 (1934)
33. T. BREMER, H. FRIEMANN, Bull. Soc. chim. belges 63, 415 (1954)
34. K. ISSLEIB, A. TZSCHACH, Chem. Ber. 92, 1118 (1959)
35. M. TRAUTZ, Z. Elektrochem. 1o, 693 (19o4)
36. E. N. HARVEY, Amer. J. Physiol. 41, 449 (1916)
37. O. VICTORIN, Chem. Listy 29, 245 (1935)
38. R. AUDUBERT, VAN DOORMAL, C. R. 196, 1883 (1933)
39. R. AUDUBERT, Trans. Faraday Soc. 35, 197 (1939)
4o. J. KROH, Wiadomości chem. 9, 58o (1955)
41. K. GLEU, W. PETSCH, Angew. Chem. 48, 57 (1935)
42. H. DECKER, W. PETSCH, J. prakt. Chem. 143, 211 (1935)
43. B. J. SWESCHNIKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 35, 111 (1942)
44. " " " , " " " " , physik. Ser. 9, 341 (1945)
45. B. J. SWESCHNIKOW, P. P. DIKUN, J. allg. Chem. UdSSR 19, 289 (1945)
46. H. D. K. DREW, Trans. Faraday Soc. 35, 2o7 (1939)
47. A. M. GRIGOROWSKI, A. A. SIMEONOW, J. allg. Chem. UdSSR 21, (83)589 (1951)
48. H. KAUTSKI, K. H. KAISER, Naturwissenschaften 31, 5o5 (1943)
49. J. KROH, Roczniki Chem. 28, 7o (1954)
5o. J. KROH, Z. CZERNIK, Roczniki Chem. 31, 915 (1957)
51. B. D. RYSCHIKOW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 2o, Nr. 5, 533 (1956)

52. S. VAN DER BURG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 1525 (1950)
53. A. V. KARIAKIN, Optik u. Spektroskopie 7, Nr. 1,122 (1959)
54. J. TOTTER und Mitarb., J. biol. Chemistry 235, 238 (1960)
55. L. ERDEY, Acta chim. Acad. Sci. hung. 3, 105 (1953)
56. K. WEBER, Z. physik. Chem. B 50, 100 (1941)
57. B. THAMAMUSHI, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. (Tokyo) 41, 166 (1943)
58. J. KROH, Wiadomości chem. 9, 850 (1955)
59. H. O. ALBRECHT, Z. physik. Chem. 136, 321 (1928)
60. A. A. M. WITTE, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 54, 471 (1935)
61. H. D. K. DREW, H. H. HATT, J. chem. Soc. (London) 1937, 16
62. H. D. K. DREW, F. H. PEARMAN, J. Chem. Soc. (London) 1937, 586
63. H. D. K. DREW, F. H. PEARMAN, J. Chem. Soc. (London) 1937, 26
64. H. D. K. DREW, F. H. PEARMAN, J. Chem. Soc. (London) 1937, 1841
65. H. D. K. DREW, R. F. GARWOOD, J. Chem. Soc. (London) 1939, 836
66. H. D. K. DREW, R. F. GARWOOD, J. Chem. Soc. (London) 1938, 791
67. H. D. K. DREW und Mitarb. J. Chem. Soc. (London) 1937, 33
68. B. E. CROSS, H. D. K. DREW, J. Chem. Soc. (London) 1949, 638
69. I. S. WASSERMANN, G. P. MIKLUKHIN, J. Chim. gén. UdSSR 9, 606 (1939) 10, 202 (1940)
70. S. VAN DER BURG, Dissertation Utrecht (1943)
71. A. J. PORTNOW, J. allg. Chem. UdSSR, Ser. A, 6, 626 (1936)
72. C. N. ZELLNER, G. DOUGHERTY, J. Amer. chem. Soc. 58, 1811 (1936)
73. C. N. ZELLNER, G. DOUGHERTY, J. Amer. chem. Soc. 59 2580 (1937)
74. C. CUORTOT, A. BERNANOSE, C. R. 205, 989 (1937)
75. R. WEGLER, J. prakt. Chem. 148, 135 (1937)
76. K. GLEU, K. WACKERNAGEL, J. prakt. Chem. 148, 72 (1937)

77. M. DRAWERT, Dissertation Münster (1961)
78. L. U. KLIMOWSKAJA, V. N. WISCHNEWSKI, Chem. Abstr. 196o, 14938
79. K. L. KLIMOWSKAJA und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR, physik. Ser. 18, 694 (1954)
8o. G. CAEN, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 51, 6o
81. J. KROH, J. LUSCZEWSKI, Roczniki Chem. 3o, 647 (1956)
82. E. H. HUNTRESS, J. V. K. GLADDING, J. Amer. chem. Soc. 64, 2644 (1942)
83. A. BERNANOSE, Bull. Soc. chim. France 195o, 567
84. B. TAMAMUSHI, Naturwissenschaften 25, 318 (1937)
85. H. DRUCKREY, R. RICHTER, Naturwissenschaften 29, 28 (1941)
86. B. J. SWESCHNIKOW, Acta physicochim. UdSSR, 8, 44o (1938)
87. E. N. HARVEY, J. physic. Chem. 33, 1456 (1929)
88. E. BRINER, Helv. chim. Acta 23, 32o (194o)
89. L. U. KLIMOWSKAJA, V. E. SCHMAJEWSKI, Chem. Abstr. 1958, 9785
9o. J. GOLDENSOHN, Analytic. Chem. 29, 877 (1957)
91. K. WEBER und Mitarb., Nature 191, 177 (1961)
92. F. H. STROSS, G. E. K. BRANCH, J. org. Chemistry 3, 385 (1938)
93. A. BERNANOSE, J. SIMON, Bull. Soc. Pharmac. Nancy, Nr. 24, 6 (1955)
94. R. IWAKI, J. chem. Soc. Japan, Pure Chemistry Section (Nippon Kagaku Zassi) 79, 161 (1958)
95. A. STEIGMANN, J. Soc. chem. Ind. 61, 36, 68 (1942)
96. E. WHITE, J. chem. Educat. 34, 275 (1957)
97. V. VOJIT, Chem. Listy 48, 52o (1954)
98. H. BERGSTERMANN, Naturwissenschaften 42, 152 (1955)
99. H. " Strahlentherapie 98, 474 (1955)
loo. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 81, 1785 (196o)
lol. H. THIELERT, P. PFEIFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1399 (1938)
lo2. W. SPECHT, Angew. Chem. 5o, 155 (1937)
lo3. A. H. COOK, J. Chem. Soc. (London) 1938, 1845
lo4. O. SCHALES, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 447 (1938)
lo5. E. BAUR, Helv. chim. Acta 23, 449 (194o)
lo6. K. WEBER und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1141 (1942)
lo7. K. WEBER, Arhiv Kem. 23, 173 (1951)

108. K. WEBER, K. F. SCHULZ, Arhiv Kem. 26, 173 (1954)

109. K. WEBER und Mitarb., CROAT. chem. Acta 28, 25 (1956)

110. A. H. COOK, J. Chem. Soc. (London) 1938, 1845

111. E. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 63, 1477 (1941)

112. T. TSUMAKI und Mitarb., J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 64, 1511 (1943)

113. T. TSUMAKI und Mitarb., J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 72, 624 (1951)

114. K. WEBER, M. KRAJCINOVIĆ, Ber. dtsch. chem. Ges. 75B, 2051 (1942)

115. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 79, 188 (1958)

116. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 80, 965 (1959)

117. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 80, 1371 (1959)

118. G. DIEHL, C. C. HACH, Inorg. Syntheses 3, 196 (1950)

119. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 78, 1632 (1957)

120. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 79, 658 (1958)

121. T. TSUMAKI und Mitarb., J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 65, 53 (1944)

122. B. P. GEYER, G. M. SMITH, J. Amer. chem. Soc. 63, 3071 (1941)

123. M. DECELIĆ, Chem. Abstr. 1960, 12774

124. M. MEHMEDIĆ, M. DECELIĆ, Chem. Abstr. 1960, 12775

125. B. TAMAMUSHI, S. THOMATU, Bull. chem. Soc. Japan 15, 223 (1940)

126. K. WEBER und Mitarb., Nature 191, 177 (1961)

127. K. WEBER, M. MRAZOVIĆ, Arhiv Hig. Rada Toksikol. 9, 325 (1958)

128. K. WEBER, R. KOSTELAC, Croat. chem. Acta 28, 33 (1956)

129. V. MIKULICIĆ, K. WEBER, Croat. chem. Acta 32, 157 (1960)

130. H. OJIMA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 80, 1375 (1959)

131. S. MUSHA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 79, 647 (1958)

132. E. S. WASSERMANN, Chem. Abstr. 1916, 1940

133. K. WEBER und Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. 76, 366 (1943)

134. J. PLOTNIKOW, Umschau Wiss. Techn. 42, 981 (1938)

135. B. TAMAMUSHI, H. AKIYAMA, Z. physik. Chem. 38B, 400 (1955)

136. W. V. MAYNEFORD und Mitarb., Radiat. Res. 3, 379 (1955)

137. A. BERNANOSE, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 49, 442 (1952)

138. A. A. PONOMARENKO und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR, 89, 1061 (1953)

139. K. PFANNSTIEL, Chem. Zbl. 1936, I 2024

140. L. HARRIES, A. S. PARKER, J. Amer. chem. Soc. 57, 1939 (1935)

141. A. BERNANOSE, Dissertation Nancy (1948)

142. T. BREMER, Bull. Soc. chim. belges 62, 564 (1953)

143. H. KAUTSKI, K. KAISER, Z. Naturforsch. 5b, 353 (1950)

144. S. VAN DER BURG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 69, 1536 (1950)

145. H. STORK, Chemiker-Ztg. 85, 467 (1961)

146. J. KROH, A. KALINOWSKA, Roczniki chem. 30, 1213 (1953)

147. J. KROH, Wiadomości chem. 7, 23 (1923)

148. H. KAUTSKI, K. KAISER, Naturwissenschaften 30, 148 (1942)

149. C. REID, Excited States in Chemistry and Biology London (1957)

150. J. WEISS, Trans. Faraday Soc. 35, 219 (1939)

151. B. J. SWESCHNIKOW, C. R. Acad. Sci. URSS 35, 278 (1942)

152. A. BERNANOSE und Mitarb., Bull. Soc. chim. belges 56, 269 (1947)

153. A. BERNANOSE, Bull. Soc. chim. France (1951) 329

154. A. DORABIALKA, Chem. Abstr. 1956, 5428

155. J. H. HELBERGER, Naturwissenschaften 26, 316 (1938)

156. P. ROTHEMUND, A. R. MENOTTI, J. Amer. chem. Soc. 70, 1808 (1948)

157. J. H. HELBERGER, D. B. HEVÉR, Ber. dtsch.chem. Ges. 72B, 11 (1939)

158. H. LINSCHITZ, E. W. ABRAHAMSON, Nature 172, 909 (1953)

159. R. F. WASSILJEW und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 125 Nr. 1, 106 (1958)

160. V. J. SCHLJAPINTOKH und Mitarb., J. Chim. physique Physico-Chim. biol. 57, 1113 (1960)

161. I. V. SAKAROW, V. J. SCHLJAPINTOKH, Kinetik u. Katalyse 2, 165 (1961)

162. R. F. WASSILJEW, A. A. WICHUTINSKI, Nature 194, 1276 (1962)

163. R. F. WASSILJEW, A. A. WICHUTINSKI, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 142 Nr. 3, 615 (1962)

164. R. F. WASSILJEW, A. A. WICHUTUNSKI, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 144 Nr. 1, 143 (1962)

165. R. F. WASSILJEW und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 124, 1258 (1959)

166. R. B. KURTZ, Trans. New York Acad. Sci. 16, 399 (1954)

167. A. GYOT, A. HALLER, Ann. Chimie 19, 323 (1910)

168. C. DUFRAISSE, S. ECARY, C. R. 223, 735 (1946)

169. C. MOUREU und Mitarb., C. R. 182, 1440, 1584 (1926)

170. W. E. ARTHUR, B. L. STREHLER, Arch, Biochem. Biophysics 70, 507 (1957)

171. B. L. STREHLER, V. LYNCH, Arch. Biochem. Biophysics 70, 527 (1957)

172. R. IWAKI, J. KAMIYA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 78, 1613 (1957)

173. R. IWAKI, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 79, 251 (1958)

174. R. IWAKI, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 255 (1958)

175. N. N. BISWAS, N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. 173, 125 (1928)

176. D. S. BERSIS, Proc. Athens Academy 24, 262 (1949)

177. D. S. BERSIS, Z. physik. Chem. 22, 328 (1959)

178. B. L. STREHLER, C. S. SHOUP, Arch. Biochem. Biophysics 47, 89 (1953)

179. J. KROH, Chem. Abstr. 1954, 13438

180. S. G. ENTELIS und Mitarb., Chem. Abstr. 1961, 9043

181. G. AHNSTROM, Acta chem. scand. 15, 463 (1962)

182. A. A. PONOMARENKO, J. analyt. Chem. (UdSSR), 10, 132 (1955)

183. A. BERNANOSE, M. G. RÉNÉ, Advances Chem. Ser. 21, 7 (1959)

184. F. KENNY, R. B. KURTZ, Analytic. Chem. 23, 339 (1951)

185. " " , " " " , " " 24, 1218 (1952)

186. A. A. PONOMARENKO und Mitarb., Ber. Akad. Wiss. UdSSR 86, 115 (1952)

187. R. PARIZEK, V. MOUCKA, Chem. Listy 48, 626 (1954)

188. R. PARIZEK, Chem. Prumysel 5, (30) 503 (1955)

189. L. ERDEY, Acta chim. Acad. Sci. hung. 3, 81 (1953)

190. L. ERDEY, I. BUZÁS, Acta chim. Acad. Sci. hung. 6, 77 (1955)

191. L. ERDEY, I. BUZAS, Analytica chim. Acta 15, 322 (1956)

192. L. ERDEY, Z. Ver. ung. Chemiker 13, 7 (1958)
193. L. ERDEY und Mitarb., Talanta (London) 9, 371 (1962)
194. H. OJIMA, R. IWAKI, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) 78, 1632 (1957)
195. E. MICHALSKI, M. TUROWSKA, Chem. analit. (Warszawa) 3, 599 (1958)
196. E. MICHALSKI, M. TUROWSKA, Roczniki Chem. 3o, 985 (1956)
197. M. DIMBAT, G. A. HARLOW, Analytic. Chem. 34, 45o (1962)
198. K. WEBER, I. FRKETIĆ, Arhiv Hig. Rada Toksikol. 4, 1 (1953)
199. E. MICHALSKI, M. TUROWSKA, Chem. analit. (Warszawa) 5, 625 (196o)
2oo. V. MOUCKA, R. PARICEK, Chem. Listy 5o, 312 (1956)
2o1. L. D. JOHNSON, J. chem. Educat. 17, 295 (194o)
2o2. Y. TSUNODA, Science (Japan) 13, 129 (1943)
2o3. J. R. TOTTER und Mitarb., J. biol. Chemistry 235, 1839 (196o)
2o4. V. J. SCHLJAPINTOKH und Mitarb., UdSSR- Patent 127 779 (196o)
2o5. G. E. ASHBY, Angew. Chem. 74, 51 (1962)
2o6. A. A. PONOMARENKO und Mitarb., Chem. Abstr. 1958, 9678
2o7. P. M. KRETSCHMER, Wbl. Papierfabrikat. 76, 35 (1948)
2o8. " " " , Med. Klin. 41, 381 (1946)
2o9. W. ANDERSON, Nature 16o, 892 (1947)
21o. " " , Unio int. Cancrum, Acta (Louvain) 7, 41 (195o)
211. C. DUFRAISSE, J. MARTELL, C.R. 245, 457 (1957)
212. C. DUFRAISSE und Mitarb., C.R. 246, 1337 (1958)
213. G. RIO, A. RANJON, Bull. Soc. chim. France 1958, 543
214. E. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27, 566 (1921)
215. T. HAYASHI und Mitarb., J. chem. Physics 32, 1568 (196o)
216. E. J. BOWEN, Proc. Roy. Soc. (London) A 154, 349 (1936)
217. P. PRINGSHEIM, M. VOGEL, Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern, Verlag Chemie Weinheim (1951)
218. W. HÜCKEL und Mitarb., Z. physik. Chem. A 186, 129 (194o)
219. P. G. HAINES, E. C. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. 71, 2793 (1949)
22o. W. OTTING, Chem. Ber. 89, 2887 (1957)
221. D. M. W. ANDERSON und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 1961, 2165

222. H. ZIMMERMANN, Liebigs Ann. Chem. 612, 193 (1958)

223. H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem. 63, 601 (1959)

224. H. H. STRAIN, J. Amer. chem. Soc. 49, 1995 (1927)

225. C. DUFRAISSE und Mitarb. C. R. 244, 970 (1957)

226. H. HOCK, W. SUSEMIEHL, Ber. dtsch. che. Ges. 66, 61 (1933)

227. A. SCHÖNBERG, Trans. Faraday Soc. 32, 514 (1936)

228. E. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40, 542 (1934)

229. M. BORN, A. SCHÖNBERG, Nature 166, 307 (1950)

229a. O. NEUNHOEFFER, Privatmitteilung

230. F. D. GREENE und Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 77, 3852 (1955)

231. J. HINE, Reaktivität und Mechanismus i. d. org. Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart (1960)

232. R. CRIEGEE, in "Methoden d. org. Chemie (HOUBEN-WEYL)" IV. Auflage, Bd.VIII, S. 61 (1952)

233. GMELIN: Handbuch d. Anorg. Chemie 3, (Sauerstoff) 772, 965,979 Verlag Chemie Weinheim (1958)

234. B. RADZISZEWSKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 1493 (1882)

235. V. KULISCH, Mh. Chem. 17, 300 (1896)

236. A. SPASOW und Mitarb. Chem. Abstr. 1957, 12075

237. C. M. SELWITZ, A. I. KOSAK, J. Amer. chem. Soc. 77, 5370 (1955)

238. H. BREDERECK und Mitarb., Chem. Ber. 92, 338 (1959)

239. G. THEILIG, Chem. Ber. 86, 96 (1953)

240. D. DAVIDSON und Mitarb., J. org. Chem. 2, 326 (1937)

241. G. G. NOVA und Mitarb., An. Real. Soc. espan. Fisica Quim. B 51, 635 (1955)

242. G. H. COLEMAN, D. CRAIG, Org. Syntheses XII, 80 (1932)

243. H. D. LAW, M. F. PERKIN, J. Chem. Soc. (London) 91, 258 (1907)

244. L. GATTERMANN, F. MAFFEZZOLI, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 4152 (1903)

245. D. H. HEY, J. Chem. Soc. (London) 1931, 2476

246. C. W. SHOPPEE, J. Chem. Soc. (London) 1933, 37

247. S. H. ZAHEER, S. H. FASEEH J. Indian chem. Soc. 21, 381 (1944)

248. F. MAYER, A, SIEGLITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1835 (1922)

249. L. F. FIESER und Mitarb., Org. Syntheses 2o, 11 (194o)
25o. C. A. DORNFELD, G. H. COLEMAN, Org. Syntheses 28, 83 (1948)
251. J. M. SNELL, A. WEISSBERGER, Org. Syntheses 2o, 92 (194o)
252. J. THIELE, O. GÜNTHER, Liebigs Ann. Chem. 347, 1o6 (19o6)

Lebenslauf

Am 5. Juli 1931 wurde ich als Sohn des Werkzeugdrehers Richard Krieg und seiner Ehefrau Hedwig geb. Lehmann in Finsterwalde geboren. Nach Besuch der Grundschule (1938 - 1942) ging ich zur Oberschule in Finsterwalde, an der ich 1950 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend studierte ich (mit 3 Semestern Unterbrechung wegen Krankheit) Chemie an der Humboldt-Universität Berlin (1950 - 1959). Meine Diplomarbeit "Zur Kenntnis der phenylazocarbonsauren Salze und der Acetessigsäure" fertigte ich von 1957 - 1959 am II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Neunhoeffer an und legte im Februar 1959 die Diplomhauptprüfung ab. Anschließend war ich bis zum 31. Oktober 1962 als wissenschaftlicher Assistent am II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin tätig.